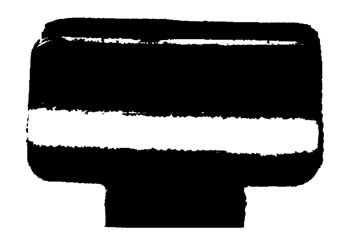
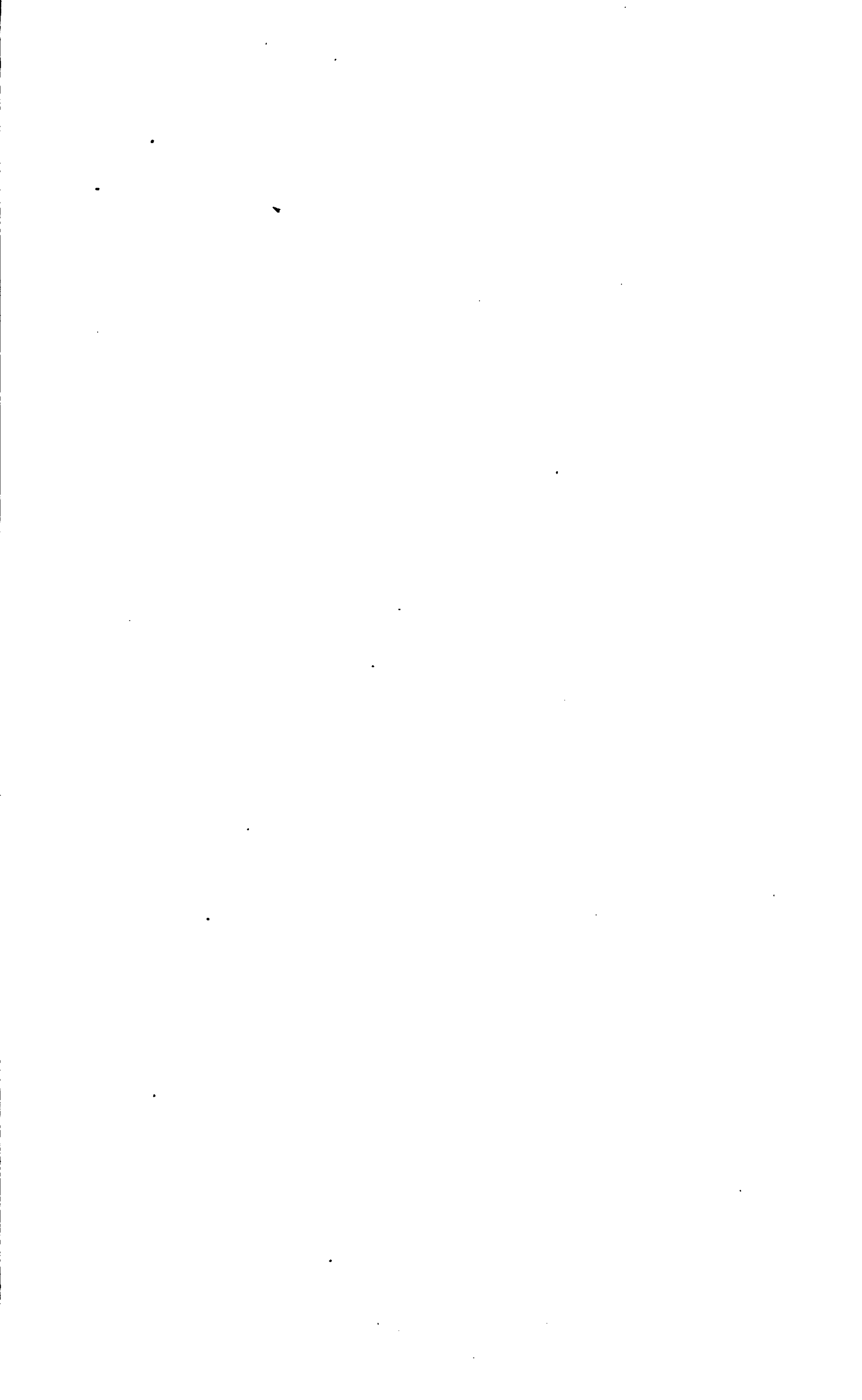
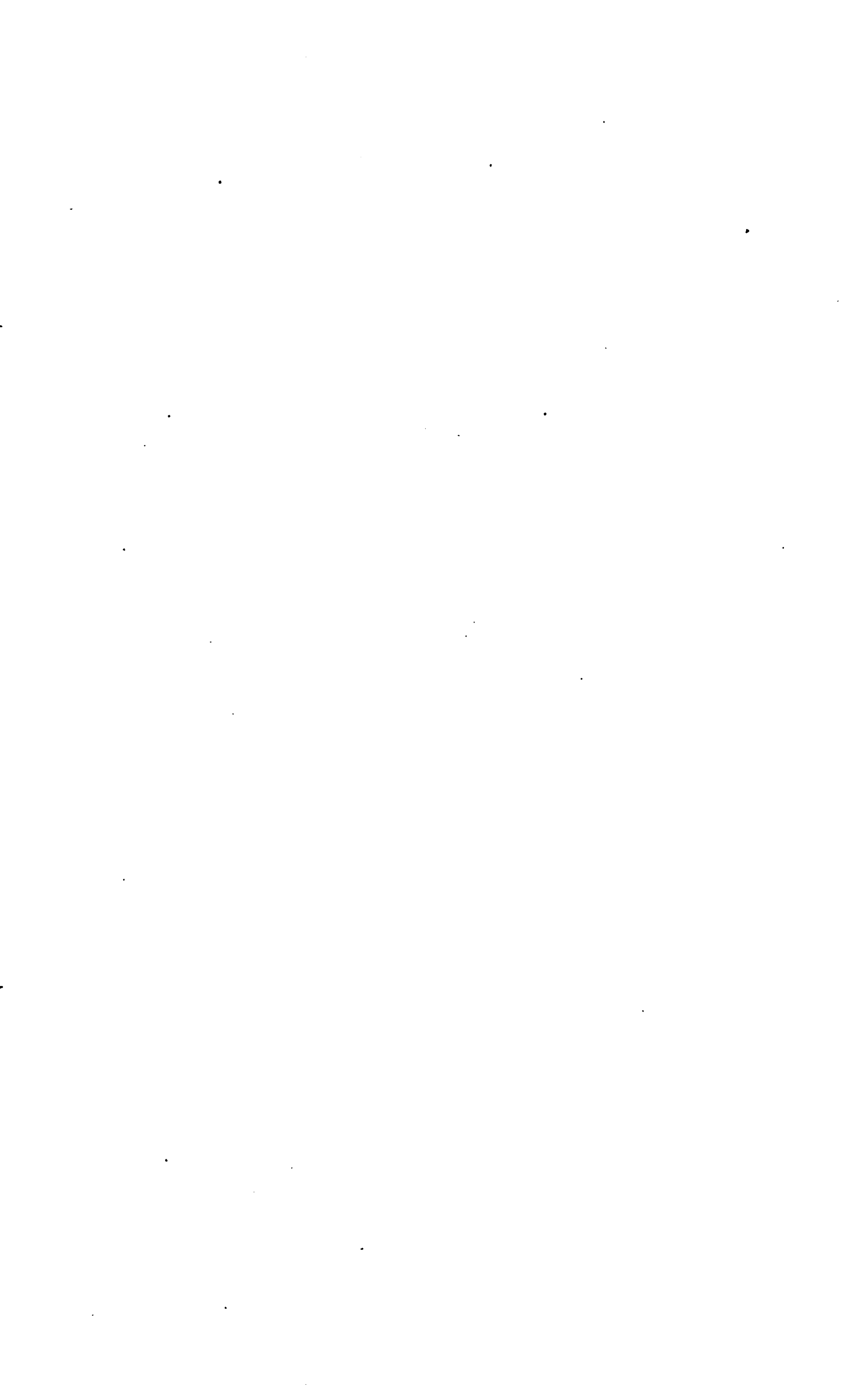
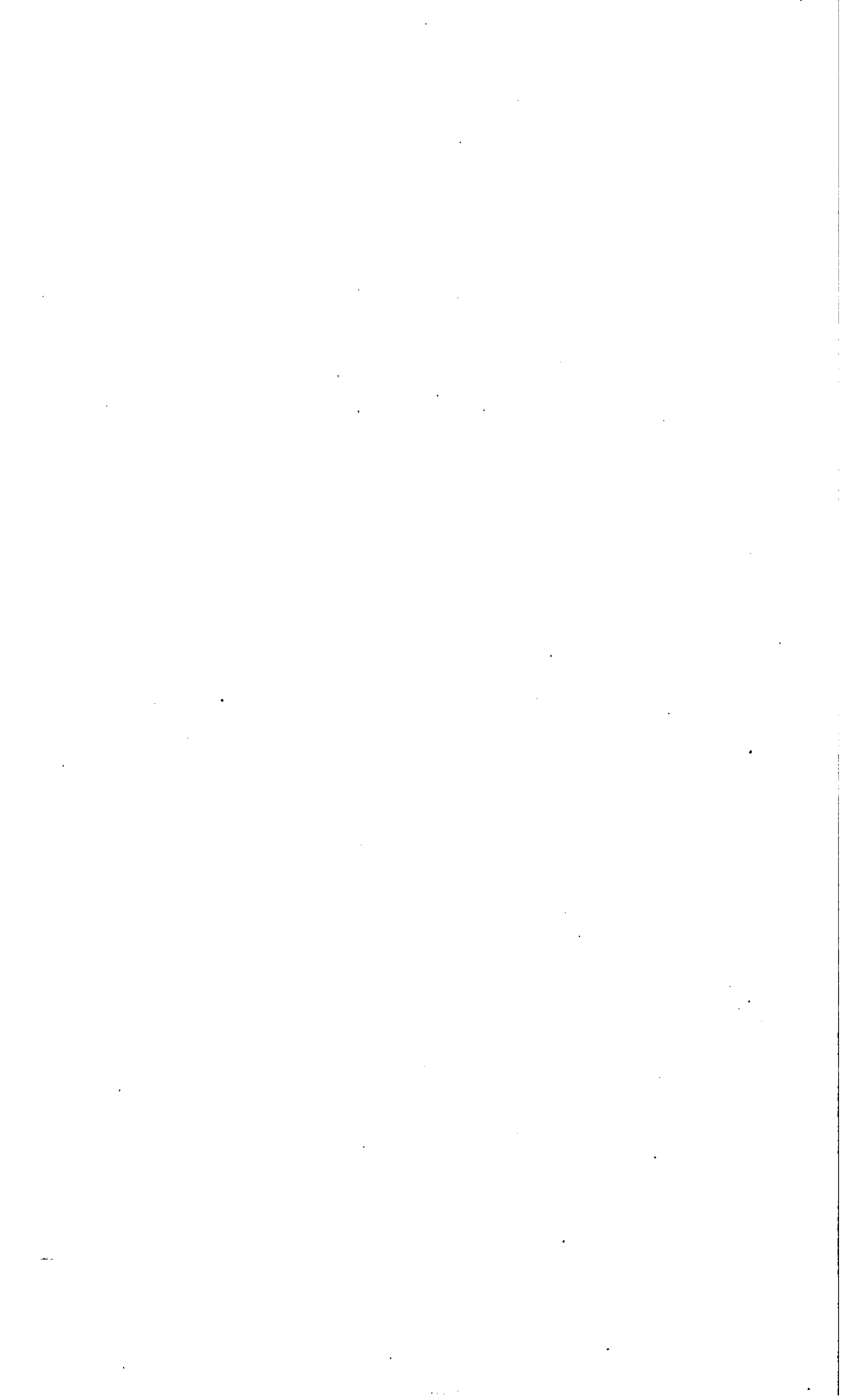












Die Milchsäure,

ein Beitrag zur Kenntnis ihres Vorkommens und ihrer Bestimmung im Wein.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

bei der hohen philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn.

Vorgelegt am 4. Juli 1903

von

Wilhelm Hübner

aus Moers.



Opponenten:

Dr. phil. A. Gronover.
cand. phil. A. Hültenschmidt.
Dr. phil. E. Mannheim.

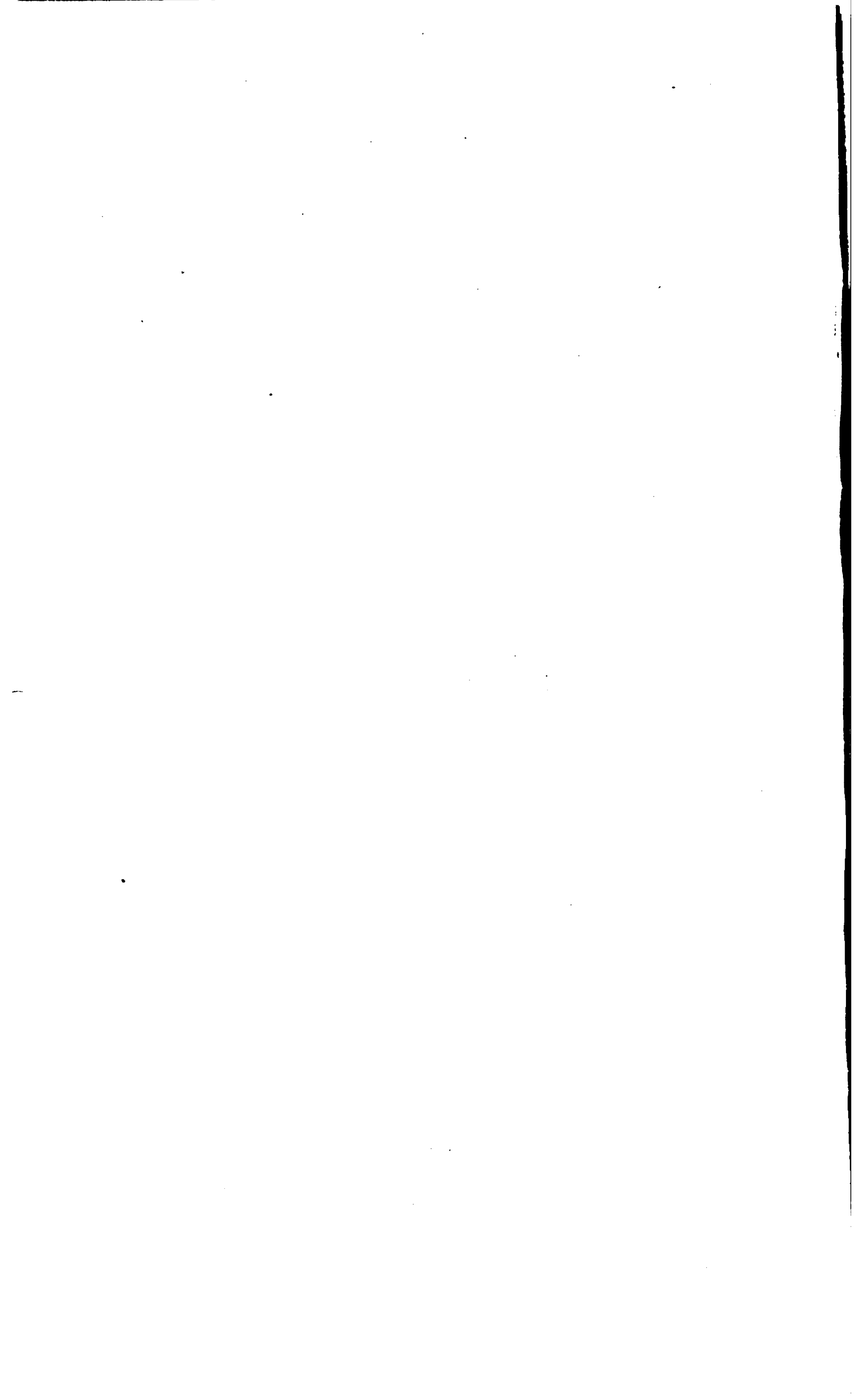
Bonn,

Carl Georgi, Universitäts-Buchdruckerei.

1903.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.





Zu den schwierigsten Problemen der analytischen Chemie gehört die Aufgabe, die in einer Anzahl von Naturprodukten enthaltenen organischen Säuren neben einander zu charakterisieren und quantitativ zu bestimmen. Die Fette beispielsweise bestehen, wie wir aus den Arbeiten von Chevreul[1]), Heintz[2]), Pebal[3]), Benedikt[4]) und anderen wissen, grösstenteils aus den Triglyceriden von Säuren, welche teils der Essigsäurereihe, teils den Olefinmonocarbonsäuren oder auch den Acetylencarbonsäuren angehören. Bei den meisten Fetten bilden die Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure, also Säuren mit hohem Molekulargewicht, in Form ihrer Triglyceride die fast ausschliesslichen Bestandteile, im Butterfett dagegen sind auch die niedern Glieder der Ameisensäurereihe mit einem ziemlich erheblichen Betrage vertreten. Es handelt sich also hier um die Aufgabe, die gesättigten und ungesättigten Säuren einerseits, die mit Wasserdämpfen flüchtigen und nicht flüchtigen andererseits zu scheiden, und dann die Mengen der einzelnen Homologen zu bestimmen, eine Aufgabe, deren Lösung den oben genannten Forschern nur teilweise gelungen ist.

Ähnlichen Schwierigkeiten begegnet die Trennung der Mono- und Dicarbonsäuren der Fettreihe von den

---

1) Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale. Paris 1823.

2) Journ. f. prakt. Chem. 66, 1.

3) Annalen 91, 141.

4) Benedikt-Ulzer, Analys. der Fette u. Wachsarten, III. Aufl. 1897.

Oxysäuren der Mono-, Di- und Tricarbonsäuren. Derartige Säuregemische liegen in den Säuren des Weines vor, und zwar sind Essigsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Äpfelsäure und Weinsäure in Traubenweinen, in Beerenweinen auch noch Citronensäure die hauptsächlich in Frage kommenden Stoffe. Die Löslichkeitsverhältnisse der Calcium-, Baryum-, Blei- und Silbersalze der Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure in Wasser und Alkohol, über welche ich demnächst anderen Ortes ausführlicher zu berichten gedenke, dürften, wie die beiliegende aus den von mir ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen abgeleitete Übersicht zeigt, mit Leichtigkeit gestatten, diese Säuren von der Essigsäure und Milchsäure zu trennen. So lange man Milchsäure, im Gegensatz zur Essigsäure, für eine nicht oder doch wenigstens nicht erheblich mit Wasserdämpfen flüchtige Säure hielt, schien die Charakterisierung und quantitative Bestimmung dieser beiden Säuren ebenfalls keine Schwierigkeiten zu bieten. Nachdem sich jedoch herausgestellt hatte, dass die Milchsäure in erheblich grösserem Masse mit Wasserdämpfen flüchtig ist, als die Chemiker bisher angenommen hatten, wurde die Trennung und Bestimmung von Milchsäure und Essigsäure zu einem verhältnismässig schwierigen, aber um so interessanteren Problem. In welcher Weise es mir gelungen ist, diese Schwierigkeiten zu beseitigen und die quantitative Bestimmung der beiden Säuren nebeneinander zu ermöglichen, soll auf den folgenden Blättern näher ausgeführt werden.

Das Vorkommen der Milchsäure im Wein wurde bis vor wenigen Jahren als eine Krankheit desselben gedeutet. Nach den Untersuchungen von Möslinger[1]) kann es wohl nicht mehr zweifelhaft sein, dass die

---

1) Zeitschr. f. Nahrungsm. Jahrg. 1901, 1128.

Milchsäure ein normaler Bestandteil des Weines ist. Die Ursachen für das Auftreten der Milchsäure im Wein lassen sich nach Möslinger in zwei Gruppen scheiden, sie kann entstehen:

a) Durch die spezifische „Milchsäuregährung", verursacht durch die bekannten Organismen dieser Gährung. Hierbei wird vorhandener Zucker in Milchsäure umgesetzt, deshalb erfahren zuckerfreies Extrakt und Säuregehalt eine Zunahme. Die Milchsäuregährung kann in geringerem, zuweilen auch in erheblicherem Masse neben der alkoholischen Gährung einhergehen.

Hierher gehören unter Anderem alle die Fälle, in denen Milchsäure als Folge unreiner Gährung des Weines, besonders z. B. bei der Vergährung auf den Hülsen, bei beginnendem „Stich" in der Hauptgährung, bei zu starkem Erwärmen während der Gährung u. s. w., kurz in Folge der sog. Gährfehler, schon in ganz jungen Weinen trotz gesunder Trauben zu beobachten ist.

b) Beim Ab- oder Ausbau des Weines, namentlich des alkoholarmen Weines, aus dem Zerfall oder sonstiger Umbildung der Äpfelsäure. Kennzeichnend für diesen Vorgang ist die Abnahme des zuckerfreien Extraktes um mindestens den halben, und die Abnahme der freien Säure des Weines um mindestens den ganzen Betrag der auftretenden Milchsäure (freie Säure und Milchsäure in Weinsäure ausgedrückt). Traubenmost, auch derjenige von grau- und sauerfaulen Trauben, enthält keine merklichen Mengen von Milchsäure.

Die normale und reine alkoholische Gährung, wie sie z. B. durch Reinzuchthefe in sterilisierten Mosten oder sterilisierten Gemischen von Wein und Zuckerlösung bewirkt wird, lässt keine merklichen Mengen von Milchsäure entstehen.

Im Gegensatze hierzu sieht man, wie unter a) erwähnt, bei der spontanen Gährung der Moste und Weine in der Praxis, je nach dem zufälligen Grade der Reinheit dieser Gährung meist geringe, manchmal auch erheblichere (bis zu 0,4 % ansteigende) Mengen von Milchsäure auftreten.

Dass bei der alkoholischen Gährung des Zuckers Essigsäure entsteht, hat bereits Lavoisier[1]) nachgewiesen, und zwar konstatierte er ihre Anwesenheit durch den Geruch.

Béchamp[2]) war es, welcher zuerst aus den flüchtigen Säuren des Weines die Essigsäure isolierte. Zu dem Zweck nahm er achtzig Liter Wein in Arbeit, behandelte dieselben mit Wasserdämpfen, neutralisierte das Destillat mit Natriumkarbonat und erzielte auf diese Weise 300 gr Natriumacetat. Alsdann schied er die Essigsäure durch Behandeln des Salzes mit Schwefelsäure ab und charakterisierte sie durch Überführung in Acetylchlorid.

Dieser hohe Gehalt an Essigsäure in den flüchtigen Säuren des von Béchamp verarbeiteten Weines ist bereits Duclaux[3]) aufgefallen. Er knüpft daran, wohl nicht mit Unrecht, die Bemerkung, dass es sich jedenfalls um einen Wein gehandelt habe, welcher begann sich zu verändern. Jedoch war es nicht reines Natriumacetat, welches Béchamp erhielt, wie aus folgender Bemerkung hervorgeht: „Les cristaux d'acetate de soude toutefois sont constamment enduits d'une couche liquide, déliquescent.“ Die Vermutung liegt sehr nahe, dass es sich in diesem Falle um Milchsäure gehandelt hat, den Beweis hiefür gedenke ich im Laufe dieser Arbeit auf Grund der von mir angestellten Versuche zu erbringen.

1) Traité de Chim. 1. 148 (1805).
2) Compt. rend. 56. 969.
3) A. chim. et phys. [5] 2. 289.

Duclaux[1]) zeigte in seiner Arbeit, dass bei der Destillation von Wein neben Essigsäure noch wenig Buttersäure und Baldriansäure mit übergehen, und gab eine Methode an, welche die quantitative Bestimmung der einzelnen Säuren gestatten sollte, und noch vor wenigen Jahren fasste Windisch[2]) unsere Kenntnisse von den flüchtigen Säuren des Weines in die Worte zusammen: „Die flüchtigen Säuren des Weines bestehen fast ausschliesslich aus Essigsäure; andere flüchtige Säuren (Ameisensäure, Buttersäure, höhere Fettsäuren) kommen nur in sehr geringen Mengen im Wein vor. Von den sonstigen flüchtigen Säuren des Weines ist noch die schweflige Säure zu erwähnen, die mitunter in Weissweinen recht reichlich zu finden ist.“

Die Milchsäure ist in Weinen zuerst von Balard[3]) nachgewiesen worden. Verfasser führt den Nachweis ihres Vorhandenseins nicht nur in umgeschlagenen, sondern auch zweifellos guten Weinen, indem er die Milchsäure in das Zinksalz überführt, und letzteres durch die Form der Krystalle unter dem Mikroskop als solches identifiziert.

Später sind es E. Mach und K. Portele[4]), welche die Milchsäure im Wein nachweisen, und zwar in Wein aus „Südtirol“, hergestellt aus Trauben, welche in Folge von Überschwemmungen stark verschmutzt worden waren. Sie führen das Entstehen der Milchsäure in diesen Weinen auf die an den Trauben anhängenden Schlammteile, welche nicht unbeträchtliche Mengen Calciumcarbonat enthalten, zurück, indem sie anführen, dass durch den vorhandenen Calciumcarbonat-

---

1) A. chim. et phys. [5] 2. 289.
2) Chem. Unters. u. Beurteil. d. Weines 71.
3) Compt. rend. 53. 1226.
4) Landw. Versuchsst. 37. 305 (1890).

gehalt eine Entsäuerung des Weines stattfindet und dadurch der Eintritt einer Milchsäure- und Buttersäuregährung begünstigt wird. Sie empfehlen, die mit Schlamm überzogenen Trauben mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln und suchen durch angeführte Tabellen zu beweisen, dass derartig behandelte Weintrauben kaum einen Milchsäuregehalt aufweisen, während sie bei direkt verarbeiteten Trauben bedeutende Mengen Milchsäure nachweisen.

Abgesehen von der oben erwähnten Angabe von Balard bestand bis vor kurzem allgemein die Ansicht, dass der Gehalt eines Weines an Milchsäure lediglich auf Krankheit zurückzuführen sei. Jedoch musste dieser Standpunkt nach den Untersuchungen von R. Kunz[1]) bald verlassen werden, da derselbe in einer grossen Reihe gesunder Weine nach einem von ihm ausgearbeiteten Verfahren Milchsäure nachwies. Kunz führte zu dem Zweck die aus dem Wein mittelst Äther extrahierte Milchsäure teils durch Behandeln mit Zinkoxyd in das Zinklaktat über, welches analysiert gut stimmende Resultate lieferte, teils prüfte er die optischen Eigenschaften der wässerigen Lösung derselben.

Nach den Untersuchungen von Möslinger[2]) kann es wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass die Milchsäure ein normaler Bestandteil des Weines ist. Alle bisher angewandten Methoden der Milchsäurebestimmung im Wein berücksichtigen nicht die Flüchtigkeit derselben mit Wasserdämpfen und geben daher zu niedrige Resultate.

Schon Pelouze[3]) erwähnt in einer Arbeit die Flüchtigkeit der Milchsäure, indem er sagt: „Bei einer Temperatur von 130°, welche man indessen auch ohne

1) Zeitschr. f. Nahrungsm. 680 (1901).
2) Desgl. 1120 (1901).
3) A. 53. 112.

Übelstand erhöhen kann, destilliert von dieser Säure eine farblose Flüssigkeit ab, welche nichts als reines Wasser ist, welches eine kleine Quantität Milchsäure in Auflösung enthält."

Strecker[1]) konstatiert ferner, dass beim Kochen ihrer wässerigen Lösung ein kleiner Teil der Milchsäure mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt. Merkwürdigerweise berücksichtigt Strecker diese von ihm gemachte Beobachtung keineswegs. Auf derselben Seite nämlich gibt er zwei Methoden an zur Isolierung von Milchsäure aus Flüssigkeiten, in welcher sie mit vielen anderen Stoffen gemengt ist.

Die eine derselben rührt von Berzelius und Mitscherlich her und wird mit folgenden Worten eingeleitet: „Man dampft die Flüssigkeit, welche die Milchsäure oder deren Salze enthält, im Wasserbad zur Trockne"; während nach der zweiten Methode, herrührend von Liebig, die Milchsäure enthaltende Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Alkohol behandelt und die Lösung verdunstet werden soll. Nachdem der hierbei enthaltene Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und sogleich das 3- bis 4fache Volumen Alkohol zugefügt ist, soll nach gründlicher Extraktion der Flüssigkeit mit Äther filtriert, darauf der Alkohol und Äther abdestilliert und der hierbei bleibende Rückstand im Wasserbad zur Syrupkonsistenz eingedampft werden.

Scheinbar hat Strecker die Grösse der Flüchtigkeit der Milchsäure unterschätzt, sonst würde er sicherlich, indem er die beiden Methoden wiedergab, auf die Mängel derselben hingewiesen und für ihre Abstellung z. B. durch Neutralisation der Säure vor dem jedesmaligen Verdampfen Sorge getragen haben.

Bei seinen Betrachtungen über die Gährungs-

---

1) Handwörterb. d. Chem. [1] 5. 283.

milchsäure und die Fleischmilchsäure sagt Hoppe-Seyler[1]), dass dieselben sich beim Kochen ihrer Lösungen nicht unerheblich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen. Aber auch er berücksichtigt diese Tatsache ebensowenig wie Strecker. Nach einem von ihm ausgearbeiteten Verfahren, um die Milchsäure, wie er schreibt, „möglichst vollständig“ aus den Muskeln, Galle oder pathologischen Flüssigkeiten zu gewinnen, dampft er ebenfalls die freie Milchsäure enthaltende Lösung auf dem Wasserbade zum Syrup ein.

Bei den verhältnismässig geringen Mengen Milchsäure, um welche es sich bei derartigen Untersuchungen handelt, kann die Flüchtigkeit derselben gar nicht genügend berücksichtigt werden.

Nun hat vor einigen Jahren J. A. Müller[2]) mitgeteilt, dass beim Stehen von konzentrierteren Milchsäurelösungen im Vakuum über Ätzkali sich beträchtliche Mengen Milchsäure bereits bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigen, dass dabei reichliche Mengen Milchsäureanhydrid entstehen, welches ebenso wie Laktid unter obigen Bedingungen flüchtig ist, und dass die Flüchtigkeit der Milchsäure mit dem zunehmenden Gehalt der Säure an Anhydrid wächst. Wässerige Lösungen von Milchsäure verlieren nach Müller beim Kochen keine nennenswerten Mengen der Säure und können daher ohne grosse Verluste konzentriert werden.

Ich kann die von J. A. Müller gemachten Beobachtungen auf Grund meiner Versuche bestätigen, habe mich aber nicht wie Müller dabei beruhigt, dass man durch die Flüchtigkeit der Milchsäure die bei der Bestimmung dieser Säure im Wein auftretenden Verluste erklären könne, sondern ich habe diese Eigenschaft der Milchsäure näher untersucht und bin dabei

---

1) Physiol. u. Pathol.-Chem. Analys. 104 u. 105.
2) Bull. Soc. Chim. [3] 15, 1206—10.

zu einem Wege gelangt, welcher mich zu einer exakten quantitativen Milchsäurebestimmung geführt hat.

Zunächst versuchte ich, die Milchsäure mit Wasserdampf überzudestillieren, wobei ich mich an die Vorschrift für die Bestimmung der flüchtigen Säuren in der amtlichen Anweisung zur Untersuchung des Weines anlehnte. Dabei ergab sich, dass die Milchsäure mit Wasserdämpfen nicht in dem Masse flüchtig ist, dass man auf diesem Wege dieselbe quantitativ bestimmen könnte. Wohl aber gelangte ich zu dem gewünschten Ziel, als ich statt des Wasserdampfes überhitzten Wasserdampf anwendete.

Immerhin aber ist die Milchsäure mit Wasserdämpfen in solchem Masse flüchtig, dass zu erwarten stand, dass diese Säure in den flüchtigen Säuren des Weines vorhanden sein müsste. Durch eine Reihe von Versuchen wurden diese Annahmen bestätigt und bewiesen, dass die flüchtigen Säuren des Weines wesentlich aus Essigsäure und Milchsäure bestehen.

Nun war es interessant zu erfahren, in welchen Mengenverhältnissen sich dieselbe in dem Destillat vorfanden. Ich suchte daher nach einer Methode, welche mir ermöglichte, Milchsäure quantitativ neben Essigsäure zu bestimmen. Über die quantitativen Bestimmungen der Milchsäure liegen in der einschlägigen Literatur eine grosse Anzahl von Arbeiten vor und war es zunächst meine Aufgabe, die bisher veröffentlichten Methoden der Milchsäurebestimmung kritisch zu vergleichen. Zu dem Zweck versuchte ich zunächst, mittelst Äther-Extraktion die Milchsäure von der Essigsäure zu trennen, unter der Annahme, dass nur die Milchsäure von dem Äther aufgenommen würde. Bei der Extraktion, welche ich zunächst bei einer nur Essigsäure enthaltenden Lösung vornahm, zeigte sich, dass nach neunstündiger Extraktion der Äther fast

alle Essigsäure extrahiert hatte und somit die Methode für mich unbrauchbar war.

Alexander Vournasos[1]) schlägt zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Milchsäure die Überführung in Jodoform vor. Eine quantitative Überführung der Milchsäure in Jodoform ist aber nach dem Verfahren nicht möglich. In einer Arbeit von Engelhardt und Maddrell[2]), welche die milchsauren Salze behandelt, finden wir das milchsaure Zinnoxydul dargestellt durch Umsetzung einer sauren Auflösung von Zinnchlorür mit milchsaurem Natrium, charakterisiert als ein weisses krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser absolut unlöslich ist, während sich in kochendem Wasser nur ein Minimum löst. Ebenfalls ist es unlöslich in kaltem und kochendem Alkohol. Versuche, die Eigenschaften des Salzes zu einer quantitativen Bestimmung zu verwerten, führten ebenfalls nicht zum Ziele.

Die von R. Palm[3]) vorgeschlagene Methode der quantitativen Milchsäurebestimmung als basisches Bleilaktat erwies sich mir ebenso unbrauchbar, wie vorher schon anderen Autoren.

F. Ulzer und H. Seidel[4]) schlagen vor, die Milchsäure in ähnlicher Weise in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat zu Oxalsäure zu oxydieren, wie es R. Benedikt und R. Zsigmondy[5]) für das Glycerin angegeben haben. Diesbezüglich von mir angestellte Versuche lieferten unbefriedigende Resultate.

Auch der Versuch, die Milchsäure von Essigsäure durch Vakuumdestillation nach Eugen Prior[6]) zu

1) Zeitschr. f. ang. Chem. Jahrg. 15. Heft 8 (1902).
2) A. 63. 97.
3) Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 223 (1883) u. 26. 33 (1887).
4) Monatsh. d. Chem. 18. 138 (1897).
5) Chem. Zeitg. 9. 2. 975 (1885).
6) Chem. u. Physiol. d. Malzes u. Bieres 79.

trennen, ergab ein negatives Resultat. Dagegen lieferte die Methode von E. Mach und K. Portele[1]) zur Trennung der Milchsäure von Essigsäure, beruhend auf mehrfach wiederholter direkter Destillation der wässerigen Lösung, leidlich stimmende Werte. Immerhin schien es wünschenswert, eine exaktere Methode zu besitzen. Meine dahin zielenden Versuche führten schliesslich zum Ziele. Das Wesentliche meiner Methode ist, dass ich das trockene, milchsaure Salz mit konzentrierter Schwefelsäure behandele und aus der sich hierbei entwickelnden Menge Kohlenoxyd die Milchsäure berechne.

Nachdem mir so auf Grund dieses Verfahrens die Möglichkeit gegeben war, die Milchsäure neben der Essigsäure in den flüchtigen Säuren des Weines quantitativ zu ermitteln, versuchte ich weiterhin, den Gesamtgehalt des Weines an Milchsäure zu bestimmen.

Über die Bestimmung der Gesamtmilchsäure im Wein sind verschiedene Verfahren ausgearbeitet und zwar von E. Mach und R. Portele[2]), ferner von Möslinger[3]) und weiter von R. Kunz[4]). Diese bisher bekannten Methoden berücksichtigen nicht die Flüchtigkeit der Milchsäure in gehörigem Masse, weshalb auch die mit ihrer Hülfe erhaltenen Resultate mit mehr oder weniger grossen Fehlern behaftet sind.

Es ist mir gelungen, eine Methode für die Bestimmung der Gesamtmilchsäure im Wein auszuarbeiten, indem ich die Flüchtigkeit der Milchsäure mit überhitztem Wasserdampf und die Bestimmbarkeit derselben als Kohlenoxyd benutzte. Die Einzelheiten meines Verfahrens, welches tadellose Analysenwerte gibt, sind im experimentellen Teil auseinandergesetzt.

---

1) Landw. Versuchsst. 37. 305 (1890).
2) Desgl.
3) Zeitschr. f. Nahrungsm. 1120 (1901).
4) Desgl. 673 (1901).

Die Bedeutung der Flüchtigkeit der Milchsäure mit Wasserdämpfen ist mit der Erkenntnis des Einflusses derselben auf die Bestimmung der flüchtigen Säuren des Weines nicht erschöpft, sie muss vielmehr auch bei der Berechnung der freien und der nichtflüchtigen Säuren in Rechnung gestellt werden. Weiterhin dürfte sie, wenn erst ein umfangreicheres Zahlenmaterial vorliegt, zu einer exakten Beurteilung der Stichigkeit führen. In eigentümlichem Lichte erscheinen uns jetzt die Methoden, die bisher für die Bestimmung der Gesamtester, der flüchtigen und nichtflüchtigen Ester des Weines benutzt wurden, ebenso wie die Bestimmung der Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und der höheren Fettsäuren im Wein. Vor allem aber ist die Flüchtigkeit der Milchsäure mit Wasserdämpfen natürlich bei der quantitativen Bestimmung dieser Säure im Wein selbst zu beobachten. Aber nicht nur der Nahrungsmittelchemiker, sondern auch der Mediziner hat ein Interesse an der Kenntnis einer guten Bestimmungsmethode der Milchsäure, beispielsweise bei der Untersuchung des Magensaftes; vom technischen Chemiker wird die Bestimmung dieser Säure in den Abwässern von Konserven- und Sauerkrautfabriken verlangt, welche für die Gewinnung von technischer Milchsäure dienen, wie sie in der Lederindustrie Verwendung findet. Hier dürfte die Destillation der Milchsäure mit überhitztem Wasserdampf auch als Reinigungsmethode eine Rolle zu spielen berufen sein.

Experimenteller Teil.

I. Versuche über die Flüchtigkeit der Milchsäure.

Zu den Versuchen benutzte ich eine Milchsäure, deren spez. Gewicht 1,207 bei 15° C. betrug. Den Gehalt derselben bestimmte ich auf titrimetrischem Wege nach den von R. Kunz[1]) und Wislicenus[2]) ausgearbeiteten Verfahren. Diese beiden Verfasser weisen bekanntlich darauf hin, dass durch direkte Titration wegen der in der käuflichen Milchsäure enthaltenen Laktylmilchsäure der Gehalt nicht festgestellt werden kann, sondern dass eine halbstündige Verseifung vorgenommen werden muss. Ich habe diese Verseifung mit $^1/_1$ N. Kalilauge ausgeführt. Der Gehalt an Milchsäure betrug 91,8%. Von der Reinheit der Säure überzeugte ich mich durch Darstellung und Analyse des Zinksalzes. Bei der polarimetrischen Untersuchung wurde die Säure als optisch inaktiv befunden.

Von dieser Milchsäure stellte ich mir zu meinen Versuchen eine verdünnte Lösung dar, wovon 10 ccm 0,45483 gr Milchsäure enthielten, entsprechend einem Verbrauch an $^1/_1$ N. Kalilauge von 5,05 ccm.

Versuch I. 10 ccm dieser Lösung wurden mit 20 ccm Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade bis auf 10 ccm eingedampft. Dieser Rückstand wurde mit $^1/_1$ N. Kalilauge verseift.

Angewendet zur Verseifung:	10,00 ccm $^1/_1$ N. KOH
Zur Rücktitration verbraucht:	5,05 ccm $^1/_1$ N. SO_4H_2
Also in Reaktion getreten:	4,95 ccm $^1/_1$ N. KOH.

1) Zeitschr. d. österr. Apoth.-Vereins. 39, 186—189.
2) A. 164. 181.

Diese entsprechen einem Gehalt von 0,44579 gr Milchsäure.

Versuch II. 10 ccm derselben Lösung wurden mit 20 ccm Wasser verdünnt und auf einem flott siedenden Wasserbade eine Stunde lang erhitzt. Der Rückstand wurde hierauf mit Wasser aufgenommen und mit $^1/_1$ N. Kalilauge verseift.

Angewendet zur Verseifung:	15,0 ccm $^1/_1$ N. KOH
Zur Rücktitration verbraucht:	12,6 ccm $^1/_1$ N. SO_4H_2
Also in Reaktion getreten:	2,4 ccm $^1/_1$ N. KOH.

Diese entsprechen einem Gehalt von 0,21614 gr Milchsäure.

Versuch III. 10 ccm derselben Lösung wurden in einem Porzellanschälchen 12 Stunden über Ätzkalk und Chlorcalcium evakuiert und hierauf der Gehalt an Milchsäure nach vorhergegangener Verseifung mittelst $^1/_1$ N. KOH bestimmt.

Angewendet zur Verseifung:	10 ccm $^1/_1$ N. KOH
Zur Rücktitration verbraucht:	5 ccm $^1/_1$ N. SO_4H_2
Also in Reaktion getreten:	5 ccm $^1/_1$ N. KOH.

Diese entsprechen einem Gehalt von 0,4503 gr Milchsäure.

Versuch IV. 10 ccm derselben Lösung wurden in einem Porzellanschälchen 24 Stunden über Ätzkalk und Chlorcalcium evakuiert und hierauf der Gehalt an Milchsäure nach vorhergegangener Verseifung mittelst $^1/_1$ N. KOH bestimmt.

Angewendet zur Verseifung:	10,00 ccm $^1/_1$ N. KOH
Zur Rücktitration verbraucht:	5,45 ccm $^1/_1$ N. SO_4H_2
Also in Reaktion getreten:	4,55 ccm $^1/_1$ N. KOH.

Diese entsprechen einem Gehalt von 0,40977 gr Milchsäure.

Berücksichtige ich nun die bei den einzelnen Versuchen an Milchsäure gefundenen Werte und zwar:

Angewendet:	Gefunden:
$C_3H_6O_3$	I. 0,44579 gr; II. 0,21614 gr
0,45480 gr	III. 0,45030 gr; IV. 0,40977 gr

so finde ich die von J. A. Müller gemachten vorerwähnten Beobachtungen bestätigt.

II. Versuche über die Flüchtigkeit der Milchsäure mit Wasserdämpfen.

Bei den Versuchen über die Flüchtigkeit der Milchsäure mit Wasserdämpfen lehnte ich mich an die Vorschrift für die Bestimmung der flüchtigen Säuren in der amtlichen Anweisung zur Untersuchung des Weines an.

Versuch I. 50 ccm Milchsäurelösung, enthaltend 0,45480 gr Milchsäure, wurden in einem Kolben derartig der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen, dass die Flüssigkeit auf etwa die Hälfte ihres Volumens konzentriert wurde, während 200 ccm Destillat gesammelt wurden. Das Destillat wurde mit überschüssiger $^1/_1$ N. Kalilauge verseift und der Alkaliüberschuss mit $^1/_1$ N. Schwefelsäure zurücktitriert.

Zur Verseifung angewendet:	10,0 ccm $^1/_1$ N. KOH
Zur Rücktitration gebraucht:	9,2 ccm $^1/_1$ N. SO_4H_2
In Reaktion getreten:	0,8 ccm $^1/_1$ N. KOH.

Diese entsprechen einem Gehalt von 0,0720 gr Milchsäure in den 200 ccm Destillat.

Versuch II. Hierbei unterwarf ich wiederum 50 ccm derselben Milchsäurelösung unter denselben Bedingungen der Destillation.

Zur Verseifung angewendet:	10,0 ccm $^1/_1$ N. KOH
Zu Rücktitration gebraucht:	9,15 ccm $^1/_1$ N. SO_4H_2
In Reaktion getreten:	0,85 ccm $^1/_1$ N. KOH.

Diese entsprechen einem Gehalt an Milchsäure von 0,07655 gr in 200 ccm Destillat.

Die gefundenen Mengen Milchsäure stehen also zu den angewendeten Mengen in folgendem Verhältnis:

Angewendet:	Gefunden:
$C_3H_6O_3$	
0,45480 gr	I. 0,0720 gr II. 0,07655 gr.

Durch diese Versuche ist bewiesen, dass die Milchsäure mit Wasserdampf nicht in dem Masse flüchtig ist, dass man auf diesem Wege dieselbe quantitativ bestimmen könnte.

Wohl aber gelangte ich zu dem gewünschten Ziele, als ich statt des Wasserdampfes überhitzten Wasserdampf anwendete.

Versuch I. 10 ccm Milchsäurelösung, enthaltend 0,45480 gr Milchsäure, entsprechend 5,05 ccm $^1/_1$ N. Kalilauge, wurden in einen Kolben gebracht, der sich in einem auf 110^0 gehaltenen Luftbade befand und nun mit Wasserdampf behandelt, welcher zuvor einen Dampfüberhitzer passieren musste. Ich destillierte so lange, bis alles übergegangen war, was einem Destillat von 4—500 ccm entsprach.

Dies verseifte ich mit überschüssiger $^1/_1$ N. Kalilauge und titrierte den Alkaliüberschuss mit $^1/_1$ N. Schwefelsäure zurück.

Zur Verseifung angewendet:	10,0 ccm $^1/_1$ N. KOH
Zur Rücktitration gebraucht:	5,05 ccm $^1/_1$ N. SO_4H_2
In Reaktion getreten:	4,95 ccm $^1/_1$ N. KOH.

Entsprechend 0,4457 gr Milchsäure.

Versuch II.

Zur Verseifung angewendet:	10,0 ccm $^1/_1$ N. KOH
Zur Rücktitration gebraucht:	4,95 ccm $^1/_1$ N. SO_4H_2
In Reaktion getreten:	5,05 ccm $^1/_1$ N. KOH.

Diese entsprechen einem Gehalt von 0,45480 gr Milchsäure.

Versuch III.

Zur Verseifung angewendet:	10,0 ccm $^1/_1$ N. KOH
Zur Rücktitration gebraucht:	4,95 ccm $^1/_1$ N. SO_4H_2
In Reaktion getreten:	5,05 ccm $^1/_1$ N. KOH.

Entsprechend einem Gehalt von 0,4548 gr Milchsäure.

Versuch IV.

Ausgeführt mit 30 ccm einer Milchsäurelösung von 0,481820 gr Milchsäure, entsprechend 5,35 ccm $^1/_1$ N. KOH.

Zur Verseifung angewendet:	10,00 ccm $^1/_1$ N. KOH
Zur Rücktitration gebraucht:	4,55 ccm $^1/_1$ N. SO_4H_2
In Reaktion getreten:	5,45 ccm $^1/_1$ N. KOH.

Diese entsprechen einem Gehalt von 0,49082 gr Milchsäure.

Versuch V.

Ausgeführt mit 30 ccm einer Milchsäurelösung von 0,3691 gr Milchsäure, entsprechend 16,4 ccm $^1/_4$ N. Kalilauge.

Zur Verseifung angewendet:	20,0 ccm $^1/_4$ N. KOH
Zur Rücktitration gebraucht:	3,6 ccm $^1/_4$ N. SO_4H_2
In Reaktion getreten:	16,4 ccm $^1/_4$ N. KOH.

Diese entsprechen einem Gehalt an Milchsäure von 0,3691 gr.

Versuch VI.

Zur Verseifung angewendet:	20,00 ccm $^1/_4$ N. KOH
Zur Rücktitration gebraucht:	3,65 ccm $^1/_4$ N. SO_4H_2
In Reaktion getreten:	16,35 ccm $^1/_4$ N. KOH.

Diese entsprechen einem Gehalt an Milchsäure von 0,36803 gr.

Die gefundenen Mengen Milchsäure stehen also zu den angewendeten Mengen in folgendem Verhältnis:

Angewendet: $C_3H_6O_3$	Gefunden:
0,45480 gr	I. 0,4457 gr II. 0,45480 gr III. 0,4548 gr
0,48182 gr	IV. 0,49082 gr
0,3691 gr	V. 0,3691 gr VI. 0,36803 gr.

Damit war der Beweis erbracht, dass es möglich ist, durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen Milchsäure aus konzentrierten Lösungen quantitativ zu destillieren.

Um nun zu beweisen, dass die übergehende Säure auch tatsächlich unveränderte Milchsäure ist, unterwarf ich 30 ccm einer Milchsäure von 91,8 % Milchsäuregehalt der Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen und führte die übergegangene Säure in das gut charakterisierte Zinksalz über, indem ich das Destillat mit einem kleinen Überschuss an Zinkcarbonat kochte, filtrierte und eindampfte. Das so hergestellte Zinksalz gab analysiert folgende Resultate. 0,5000 gr Substanz = 0,0900 gr H_2O und 0,1362 gr ZnO.

Berechnet:	Gefunden:
für: $(C_3H_5O_3)Zn + 3H_2O$	
H_2O 18,2 %	18,0 %
für: $(C_3H_5O_3)Zn$	
ZnO 33,33 %	33,2 %

Ferner prüfte ich das Destillat auf seine optischen Eigenschaften. Dasselbe erwies sich bei der Untersuchung im Laurentschen Halbschattenapparat als optisch inaktiv, entsprechend der von mir angewendeten Milchsäure.

Damit ist also erwiesen, dass die überdestillierte und titrierte Säure tatsächlich unveränderte, inaktive Gärungsmilchsäure gewesen ist.

III. Versuche, die Milchsäure in den flüchtigen Säuren des Weines nachzuweisen.

Die Flüchtigkeit der Milchsäure mit Wasserdämpfen hatte den Gedanken nahe gelegt, dass die Milchsäure auch in die flüchtigen Säuren des Weines übergehen müsse. Bei der Destillation eines Gemisches von Essigsäure und Milchsäure wurde diese Annahme bestätigt. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

50 ccm einer Lösung, welche 0,4575 gr Milchsäure und 0,06 gr Essigsäure enthielt, wurden der Destillation im Wasserdampfstrom unter Berücksichtigung der Vorschrift für die Bestimmung der flüchtigen Säuren in der amtlichen Anweisung zur Untersuchung des Weines unterworfen. Das Destillat wurde mit $^1/_{10}$ N. Kalilauge titriert und zwecks Verseifung eine halbe Stunde mit einem Überschuss an $^1/_{10}$ N. Kalilauge am Rückflusskühler gekocht und hierauf mit $^1/_{10}$ N. Schwefelsäure die überschüssige Kalilauge zurücktitriert.

Versuch I.

Zur direkten Titration des Destillates waren notwendig: 12,4 ccm $^1/_{10}$ N. KOH.

Zur Verseifung angewandt, inklusive der zur direkten Titration verbrauchten: 25,0 ccm $^1/_{10}$ N. KOH
Zur Rücktitration waren erforderl.: 10,8 ccm $^1/_{10}$ N. SO_4H_2

Also in Reaktion getreten: 14,2 ccm $^1/_{10}$ N. KOH.

Versuch II.

Zur direkten Titration des Destillates waren not wendig: 13 ccm $^1/_{10}$ N. KOH.

Zur Verseifung angewandt, inklusive der zur direkten Titration verbrauchten: 25,0 ccm $^1/_{10}$ N. KOH
Zur Rücktitration waren erforderl.: 8,3 ccm $^1/_{10}$ N. SO_4H_2

Also in Reaktion getreten: 16,7 ccm $^1/_{10}$ N. KOH.

Stelle ich nun für die angewandte Essigsäure 10 ccm in Rechnung, so würde sich bei Versuch I ein Mehr von 4,2 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge; bei Versuch II ein solches von 6,7 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge ergeben, welche auf Milchsäure zu berechnen sind. Ich ging daher zu Versuchen mit Wein über.

Versuch I.

200 ccm eines stichigen, also viel Essigsäure enthaltenden Weines wurden mit Natronlauge neutralisiert und auf dem Wasserbade auf 50 ccm eingedampft. Nach dem Ansäuern des Rückstandes mit Phosphorsäure wurde derselbe der Destillation mit Wasserdämpfen in der vorher geschilderten Weise unterworfen, bis das Destillat 200 ccm betrug. Die Titration erfolgte mit $^1/_1$ N. Kalilauge.

Zur direkten Titration des Destillates waren notwendig: 7,65 ccm $^1/_1$ N. KOH.

Zur Verseifung angewandt, inklusive der zur direkten Titration verbrauchten: 15,00 ccm $^1/_1$ N. KOH
Zur Rücktitration erforderlich: 6,85 ccm $^1/_1$ N. SO_4H_2

Also in Reaktion getreten: 8,15 ccm $^1/_1$ N. KOH.

Versuch II.

100 ccm eines anderen stichigen Weines, unter denselben Bedingungen verarbeitet, ergaben folgende Resultate:

Zur direkten Titration des Destillates waren notwendig 111,2 ccm $^1/_1$ N. Kalilauge.

Zur Verseifung angewendet, inklusive der zur direkten Titration verbrauchten: 115,0 ccm $^1/_1$ N. KOH
Zur Rücktitration erforderlich: 2,9 ccm $^1/_1$ N. SO_4H_2

Also in Reaktion getreten: 112,1 ccm $^1/_1$ N. KOH.

Der qualitative Nachweis der Milchsäure in den flüchtigen Säuren der beiden letzten Versuche wurde in folgender Weise ausgeführt.

Zunächst bediente ich mich der Jodoformreaktion.

Ferner der J. Uffelmannschen[1]) Methode, darauf beruhend, dass wenig Milchsäure mit einem Gemisch von 10 ccm 4 % Carbollösung, 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt, die violette Färbung in zeisiggelb verwandelt. Ferner der Milchsäurereaktion nach Berg[2]), wonach wenig Milchsäure mit einem Gemisch von 100 ccm Wasser, 2 Tropfen Eisenchlorid und 2 Tropfen Salzsäure versetzt, dem Gemisch eine zitronengelbe Farbe erteilt.

Diese hier angeführten Reaktionen traten, mit einigen ccm meiner Destillate ausgeführt, sämtlich ein, so dass kaum noch zu bezweifeln war, dass es sich neben Essigsäure tatsächlich auch um Milchsäure handelte.

Versuch III.

Um nun die in den flüchtigen Säuren des Weines enthaltene Milchsäure in grösseren Mengen zu erhalten und sie alsdann durch Überführen in das Zinksalz als solche zu charakterisieren, schritt ich zu folgendem Versuch.

Zehn Liter Rheinwein wurden der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Den Rheinwein hatte ich einer Analyse unterworfen und er ergab folgende Werte für 100 ccm Wein:

Spezif. Gew.:	0,992	
Alkohol:	9,06	gr
Mineralbestandteile:	0,217	gr
Gesamtsäure:	0,5550	gr
Flüchtige Säuren:	0,1740	gr
Nichtflüchtige Säuren:	0,3375	gr
Gesamtschweflige Säure:	0,0064	gr
Freie schweflige Säure:	0,000512	gr
Glycerin:	0,5558	gr

1) Zeitschr. f. klinisch. Mediz. 8, 392 (1884).
2) Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 882

Zucker:	0,0908 gr
Polarisation:	optisch inaktiv.

Die Destillation führte ich aus nach der schon mehrmals erwähnten amtlichen Anweisung und zwar wurden zunächst fünf Liter abdestilliert und alsdann die übrigen fünf Liter mit Wasserdampf behandelt, bis das Destillat vierzig Liter betrug. Die einzelnen Destillate erforderten zur Sättigung von einer Barytlösung, wovon 10 ccm 4,1 ccm $^1/_1$ N. SO_4H_2 entsprachen,

I.	acht Liter	Destillat	214	ccm	Barytlösung
II.	„ „	„	234,5	ccm	„
III.	„ „	„	96	ccm	„
IV.	„ „	„	35	ccm	„
V.	„ „	„	24	ccm	„

zusammen also 247,4 ccm $^1/_1$ N. Barytlösung. Das Destillat wurde bis auf ungefähr 800 ccm eingedampft, neutralisiert, filtriert in einen 1000 ccm Kolben, der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat bis zur Marke aufgefüllt. 10 ccm bez. 20 ccm des so erhaltenen Destillates wurden in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft auf dem Wasserbade und nachher bis zum konstanten Gewicht im Trockenschrank getrocknet. Hierbei lieferten:

1.	10 ccm	Destillat	0,1607 gr	Rückstand
2.	20 ccm	„	0,3220 gr	„
3.	20 ccm	„	0,3220 gr	„

Die gewogenen Baryumsalze führte ich durch Behandeln mit Schwefelsäure in die Sulfate über, und nach dem Glühen bis zum konstanten Gewicht lieferten

1.	0,1607 gr	Baryumsalzrückstand	0,1187 gr $BaSO_4$
2.	0,3220 gr	„ „	0,2380 gr „
2.	0,3220 gr	„ „	0,2360 gr „

Der Prozentgehalt an Baryum berechnet sich für diese Werte wie folgt:

1. 0,1607 gr Baryumsalzrückstand 43,4 % Ba.
2. 0,3220 gr „ „ 43,5 % Ba.
3. 0,3220 gr „ „ 43,2 % Ba.

Da nun der Prozentgehalt an Baryum im Baryumlaktat von der Formel: $(CH_3CHOHCOO)_2Ba$: 43,5 % Ba beträgt, so kann es wohl kaum einen Zweifel unterliegen, dass es sich in diesem Fall lediglich um Baryumlaktat handelt, was also auf einen bedeutenden Gehalt an Milchsäure in dem Destillat der flüchtigen Säuren von 10 Liter Wein schliessen lässt.

Berücksichtige ich nun die zur Neutralisation der flüchtigen Säuren aus zehn Liter Wein erforderlichen Mengen ccm $^1/_1$ N. Barytlösung, so ergibt sich, dass die hierbei verbrauchte Menge Baryt einem höheren Gehalt der Lösung an Baryumsalz entspricht, als ich in der Tat in den 10 ccm bezw. 20 ccm gefunden habe. Den Grund hierfür glaube ich darin gefunden zu haben, dass die Essigsäure beim Eindampfen des Baryumacetat enthaltenden Destillates unter Ausscheidung von bas. Baryumacetat sich in merklichem Umfang verflüchtigt. Den Beweis für diese Anschauung dürften die nachstehenden Versuche ergeben.

a) 20 ccm einer Essigsäurelösung, welche zur Sättigung 19,5 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge verlangten, wurden mit überschüssiger Barytlösung behandelt, mit 200 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen eingedampft. Nach dem Filtrieren wurde der Filterrückstand mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Volumen des Filtrates 50 ccm betrug, letzteres mit einigen Tropfen Phosphorsäure versetzt und, wie die Vorschrift für die Bestimmung der flüchtigen Säuren in der amtlichen Anweisung zur Untersuchung des Weines angibt, mit Wasserdampf behandelt. Nachdem 200 ccm überdestilliert waren und das weitere Destillat nicht mehr sauer reagierte, wurde die übergegangene Essigsäure mit $^1/_{10}$ N. Kali-

lauge titriert. Drei so angestellte Versuche lieferten folgende Resultate:

Angewendet: $C_2H_4O_2$	Gefunden:		
0,1170 gr	I. 0,108 gr	II. 0,1128 gr	III. 0,1122 gr.

b) 20 ccm einer Essigsäurelösung, welche zur Sättigung 20,1 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge verlangten, wurden in vorstehender Weise verarbeitet und, anstatt einmal, dreimal bis fast zur Trockne verdampft, nachdem jedesmal auf 200 ccm mit destilliertem Wasser aufgefüllt war. Das Resultat war folgendes:

Angewendet: $C_2H_4O_2$	Gefunden:
0,1206 gr	0,1160 gr.

Nach diesen Versuchen scheinen also meine Verluste in der Tat auf die Flüchtigkeit der Essigsäure beim Eindampfen des Baryumacetat enthaltenden Destillates zurückzuführen zu sein.

Die Bestimmung des Baryums in den Verdunstungsrückständen meiner aus dem Weindestillat erhaltenen Baryumsalzlösung hatte es höchst wahrscheinlich gemacht, dass die darin vorhandene Säure wesentlich Milchsäure war. Dementsprechend traten auch alle oben erwähnten qualitativen Reaktionen auf Milchsäure, welche ich ausführte, deutlich ein. Zum Überfluss habe ich nun die Milchsäure in dem Destillat von den zehn Litern Wein noch durch Überführen in das Zinksalz charakterisiert. Zu diesem Zwecke versetzte ich 200 ccm meiner Baryumsalzlösung mit einer berechneten Menge Zinksulfat. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Baryumsulfats dampfte ich ein und liess auskrystallisieren. Einige Tropfen der Lösung brachte ich auf ein Objektglas. Beim Betrachten unter dem Mikroskop konnte man deutlich erkennen, dass die sich ausscheidenden Krystalle die Form des Zinklaktats besassen. Das aus-

krystallisierte, lufttrockene Zinklaktat unterwarf ich mit folgendem Ergebnis der Analyse:

Angewendet 0,3000 gr Substanz = 0,0550 gr H_2O und 0,0830 gr ZnO.

Berechnet:	Gefunden:
für: $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$	
H_2O 18,20 %	18,33 %
für: $(C_3H_5O_3)_2Zn$	
ZnO 33,33 %	33,8 %.

Durch diese Versuche ist der einwandfreie Nachweis geliefert, dass in das Destillat aus meinen zehn Litern Rheinwein tatsächlich Milchsäure übergegangen war und zwar in einer Menge von etwa 15,0 gr.

Versuch IV.

An diesen ersten Versuch, betreffend den Nachweis der Milchsäure in dem Destillat von Wein, reihten sich nun noch weitere. So behandelte ich 700 ccm eines stichigen Weines unter den bei dem ersten Versuch angegebenen Bedingungen mit Wasserdämpfen und erhielt so 2800 gr Destillat, welches zur Sättigung 49,1 ccm $^1/_1$ N. Barytlösung erforderten. Das Destillat wurde in einer Vakuumschale auf ein geringes Volumen eingedampft, mit Schwefelsäure neutralisiert, in einen 250 ccm Kolben filtriert und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 20 ccm dieser Lösung wurden in einer vorher gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade verdampft und im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der Rückstand betrug 0,1870 gr. Ich führte denselben durch Behandeln mit Schwefelsäure in das Sulfat über und nach dem Glühen bis zum konstanten Gewicht lieferten diese 0,1870 gr Baryumsalzrückstand 0,1530 gr Baryumsulfat. Der Prozentgehalt an Baryum berechnet sich für diesen Wert auf 47,7 % Baryum. Dieser die Theorie um 4,2 % überschreitende Gehalt an Baryum wird auf den hohen Gehalt an Essigsäure in dem stichigen Wein

zurückzuführen sein. Da ich bei diesem Versuch das Eindampfen im Vakuum vorgenommen hatte, war offenbar der Verlust an Essigsäure ein geringerer.

Den Rest des Destillates benutzte ich teils zum qualitativen Nachweis der Milchsäure nach den früher beschriebenen Methoden, welche sämtlich deutliche Reaktionen ergaben, teils führte ich die vorhandene Milchsäure in das Zinksalz über, welches analysiert folgende Resultate lieferte:

Angewendet 0,300 gr Substanz = 0,0530 gr H_2O und 0,0810 gr ZnO.

Berechnet:	Gefunden:
für: $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$	
H_2O 18,2 %	17,7 %
für: $(C_3H_5O_3)_2Zn$	
ZnO 33,33 %	32,87 %.

In dem nach dem Behandeln mit Wasserdämpfen gebliebenen Rückstand des stichigen Weines wies ich noch qualitativ die Milchsäure nach folgendem Verfahren nach:

Der Rückstand wurde mit Barytlösung neutralisiert und nachdem durch Chlorbaryum keine Fällung mehr konstatiert wurde, mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt, tüchtig geschüttelt, filtriert und auf ein geringes Volumen eingedampft. Der Rückstand wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die Flüssigkeit mit Äther extrahiert. Nach mehreren Stunden wurde die Extraktion unterbrochen, der Äther verdampft und die wässerige Milchsäurelösung mit überhitztem Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wurde auf Zinklaktat verarbeitet. Es gab, unter dem Mikroskop betrachtet, die dem Zinklaktat eigene Krystallform und lieferte bei der Analyse folgende Werte:

Angewendet 0,2499 gr Substanz = 0,0450 gr H_2O und 0,0690 gr ZnO.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$	
H_2O 18,2 %	18,0 %
für $(C_3H_5O_3)_2Zn$	
ZnO 33,33 %	33,60 %.

Versuch V.

700 gr Äpfelwein wurden unter den angegebenen Bedingungen mit Wasserdampf behandelt, bis das Destillat 2800 gr betrug. Dieses versetzte mit einem Überschuss an Barytlösung und dampfte in einer Vakuumschale auf ein geringes Volumen ein, neutralisierte mit Schwefelsäure, filtrierte in einen 250 ccm Kolben und füllte bis zur Marke mit Wasser auf. 20 ccm dieser Lösung wurden in einer gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Rückstand betrug 0,0825 gr. Ich führte denselben durch Behandeln mit Schwefelsäure in das Sulfat über. Nach dem Glühen bis zum konstanten Gewicht lieferten diese 0,0825 gr Baryumsalzrückstand 0,0610 gr Baryumsulfat. Der Prozentgehalt an Baryum berechnet sich für diesen Wert auf 43,5 % Baryum, also genau der Theorie entsprechend. Den Rest des Destillates benutzte ich teils zum qualitativen Nachweis von Milchsäure nach den früher beschriebenen Methoden, welche sämtlich deutliche Reaktionen gaben, teils führte ich die vorhandene Milchsäure in das Zinksalz über, welches analysiert folgende Werte lieferte:

Angewendet 0,1267 gr Substanz = 0,0227 gr H_2O und 0,0350 gr ZnO.

Berechnet:	Gefunden:
für: $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$	
H_2O 18,2 %	17,9 %
für: $(C_2H_5O_3)_2Zn$	
ZnO 33,33 %	33,5 %.

Nachdem so meine Untersuchungen in allen Fällen

zu dem gleichen Resultate geführt hatten, kann es wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass die flüchtigen Säuren des Weines neben Essigsäure beträchtliche Mengen Milchsäure enthalten.

IV. Versuche zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure neben Essigsäure.

a) Überführung in Jodoform.

Alexander Vournasos[1]) schlägt zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Milchsäure die Überführung in Jodoform vor. Zu dem Zweck lässt er auf 30 ccm eines milchsäurehaltigen Magensaftes, welcher auf 10 ccm eingedampft ist, 15 ccm einer wässerigen Kalilauge und 0,5 gr Jod einwirken und destilliert zur quantitativen Bestimmung das entstandene Jodoform in eine gut gekühlte Vorlage über.

Auf eine Milchsäurelösung von bekanntem Gehalt und derselben Verdünnung, wie Verfasser angibt, liess ich 15 ccm einer wässerigen 10 % Kalilauge und 0,5 gr Jod einwirken und versuchte, das hierbei entstandene Jodoform unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis zu 105° im Luftbad überzudestillieren. Nachdem $^7/_{10}$ der Flüssigkeit überdestilliert waren, war in der Vorlage keine Spur Jodoform nachzuweisen.

Dieses Resultat bestimmte mich, Versuche anzustellen, unter welchen Bedingungen die Bestimmung des Jodoforms genau ausfällt und unter welchen Verhältnissen die Destillation desselben möglich ist.

Zunächst versuchte ich eine Anreibung von 0,1 gr Jodoform mit 30 ccm Wasser unter den angegebenen Bedingungen überzudestillieren. Es trat jedoch eine teilweise Zersetzung des Jodoforms unter Bildung violetter Joddämpfe ein. Ich wiederholte den Versuch,

---

1) Zeitschr. f. ang. Chem. Jahrg. 15, Heft 8 (1902).

aber statt mit einer neutralen mit einer alkalisch wässerigen Anreibung von 0,1 gr Jodoform. Die Resultate waren folgende:

Angewendet: Gefunden:
CHJ_3
0,1 gr I. 0,05236 gr II. 0,05136 gr III. 0,05236 gr.

Diese Resultate bestimmten mich, den Rückstand in der Retorte, welcher keine Spur von Jodoform mehr aufwies, einer Titration zu unterwerfen. Es zeigte sich, dass die im Rückstand gefundene Menge Jod, umgerechnet auf Jodoform, zu der im Destillat gefundenen addiert der angewendeten Menge Jodoform entsprach.

Die Titration des Jodoforms führte ich nach der Methode von H. Boldingh[1]) aus. Die Nachprüfung derselben gab gute Resultate, wie nachfolgende Versuche zeigen: 0,1 gr Jodoform, mit 20 gr Wasser und 5 gr Kaliumhydroxyd versetzt, wurde nach Zusatz von 40 gr Alkohol am Rückflusskühler eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten brachte ich die Lösung in einen 100 ccm Kolben und füllte mit Wasser bis zur Marke auf. Nun wurden 25 ccm abpipettiert, mit Salpetersäure angesäuert und 10 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung zugefügt. Nach Zusatz einiger ccm Eisenammoniakalaunlösung wurde das überschüssige Silbernitrat durch Rücktitration mit $^1/_{10}$ N. Rhodanammoniumlösung ermittelt. 1 ccm $^1/_{10}$ N. Silbernitratlösung entspricht 0,01309 gr Jodoform. Meine Resultate waren folgende:

Angewendet: Gefunden:
CHJ_3
0,1 gr I. 0,09948 gr II. 0,0970 gr III. 0,09948 gr.

Da nun die Destillation des Jodoforms auf diese Weise quantitativ nicht möglich war, benutzte ich die

1) Pharmaz. Jahresb. 93. 655.

Flüchtigkeit des Jodoforms mit Wasserdämpfen zu folgendem Versuch. In einer Retorte, welche mit einem Liebig-Kühler und gut gekühlter Vorlage versehen war, brachte ich eine Anreibung von 0,1 gr Jodoform mit 50 ccm Wasser und leitete Wasserdämpfe ein. Durch dieselben wurde das Jodoform quantitativ übergeführt. Eine quantitative Ausbeute erlangte bei der Wasserdampfdestillation ebenfalls, nachdem ich die wässerige Jodoformanreibung alkalisch gemacht hatte. Um nun das durch Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Milchsäure entstandene Jodoform in derselben Weise mit Wasserdampf überzudestillieren, stellte ich folgende Versuche an: 10 ccm einer 5,77 % Milchsäurelösung versetzte ich mit einer wässerigen Kalilauge, worin ich fünf Gramm Jod gelöst hatte, so dass die Lösung farblos blieb, also ein Überschuss von Kalilauge vorhanden war. Ich überliess das Gemisch einige Stunden sich selbst und leitete dann, um das abgesetzte Jodoform überzutreiben, Wasserdämpfe ein. Das übergegangene Jodoform titrierte ich nach dem Verfahren von H. Boldingh. Mehrere in dieser Weise angestellten Versuche lieferten folgende Resultate:

a) Angewendet:

0,0577 gr $C_3H_6O_3$ = 0,2604 gr CHJ_3.

Gefunden:

CHJ_3

I. 0,02748 gr II. 0,03403 gr III. 0,0261 gr.

b) Angewendet:

0,577 gr $C_3H_6O_3$ = 2,604 gr CHJ_3.

Gefunden:

CHJ_3

I. 0,3927 gr II. 0,75922 gr III. 0,5275 gr.

c) Angewendet:

0,00577 gr $C_3H_6O_3$ = 0,02609 gr CHJ_3.

Gefunden:

CHJ_3.

Die gefundenen Werte erreichten also bei weitem nicht die der Theorie entsprechende Menge. Verschiedene Abändernugen bei den Versuchen brachten mir keine besseren Resultate. Wie die Versuche fernerhin zeigen, geben geringe Mengen Milchsäure keine durch Wasserdämpfe überführbaren Mengen Jodoform. Wohl aber trat in diesem Fall der Geruch nach Jodoform auf, so dass die Reaktion nur als qualitativen Nachweis benutzt werden kann. Zu einer quantitativen Bestimmungsmethode der Milchsäure aber kann nach meinen Erfahrungen die Jodoformreaktion nicht Anwendung finden.

b) Bestimmung als basisch-milchsaures Zinnoxydul.

Engelhardt und Maddrell[1]) beschreiben das basisch milchsaure Zinnoxydul, welches man erhält, wenn man eine saure Auflösung von Zinnchlorür mit milchsaurem Natrium mischt, als ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser absolut unlöslich ist. Versuche, die Milchsäure als basisches Stannolaktat quantitativ zu fällen, führten zu keinem günstigen Resultate. Ich führte 0,4847 gr Milchsäure in das Kaliumsalz über und setzte sie mit Zinnchlorürlösung um. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser aufgenommen und das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Nach dem Filtrieren wurde durch Einleiten von Luft der überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt und die Milchsäure enthaltende Lösung mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Die übergegangene Milchsäure wurde titriert.

Die Titration ergab folgende Werte:

Angewendet: $C_3H_6O_3$	Gefunden:
0,4847 gr	I. 0,3033 gr II. 0,2610 gr.

1) A. 63. 97.

Bei mehrfacher Wiederholung der Reaktion unter den verschiedensten Versuchsbedingungen wurden stets unbrauchbare Werte gefunden. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, dass neben der Bildung des basischen Stannolaktats Ausscheidung von basischem Zinnchlorür und infolgedessen Salzsäurebildung erfolgt, welche lösend auf das basische Stannolaktat einwirkt.

c) Bestimmung als basisches Bleilaktat.

R. Palm[1]) berichtet über eine quantitative Bestimmung der Milchsäure nach folgendem Verfahren:

Das zerkleinerte Untersuchungsobjekt wird mit Äther erschöpfend ausgezogen, worin sich die freie Milchsäure löst, und der ätherische Auszug auf dem Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Äthers verdunstet. Der Verdampfungrückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit Bleiessig und darauf mit alkoholischem Ammon solange versetzt, als noch eine Fällung wahrnehmbar ist, wodurch das basische Bleilaktat herausfällt. Durch Glühen desselben erfährt man aus dem Verlust, der dabei stattfindet, die Menge der Milchsäure. Zu meinen Versuchen benutzte ich eine wässerige Milchsäurelösung von bekanntem Gehalt und nahm die Fällung nach Palms Vorschrift vor, glühte jedoch zum Schluss das Bleilaktat nicht, sondern zersetzte dasselbe mit Schwefelwasserstoff und trieb die so frei gewordene Milchsäure mit überhitztem Wasserdampf über. Im Destillat titrierte ich darauf die Milchsäure und fand folgende Werte:

Angewendet: $C_3H_6O_3$	Gefunden:		
0,26775 gr	I. 0,072 gr	II. 0,090 gr	III. 0,1350 gr.

Die Versuche wurden in verschiedenster Weise

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 223 (1883) u. 26. 33 (1887).

modifiziert, führten jedoch zu keinen guten Resultaten. Selbst bei Zusatz eines sehr grossen Überschusses an alkoholischem Ammon entstanden beim Stehen und in dem Filtrat immer wieder Trübungen und es war unmöglich zu bestimmen, ob die Fällung eine vollständige gewesen ist. Die Methode von Palm hat sich also auch mir als vollständig unbrauchbar erwiesen zur quantitativen Bestimmung der Milchsäure. Palm selbst hat sich auch gar nicht davon überzeugt, dass er nach seiner Methode die Milchsäure aus der Lösung wirklich ausgefällt hatte, etwa indem er das Filtrat von seinem sogenannten basischen Bleilaktat auf Milchsäure prüfte. Ebensowenig hat er in dem Niederschlag, welchen er erhalten und für basisches Bleilaktat ausgesprochen hatte, das Vorhandensein von Milchsäure festgestellt, sondern er hat seine Schlüsse lediglich aus dem Bleigehalt dieses Niederschlages gezogen.

d) Bestimmung als Oxalsäure.

R. Benedikt und R. Zsigmondy[1]) haben ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Glycerins ausgearbeitet, welches in entsprechender Weise modifiziert von F. Ulzer und H. Seidel[2]) zur Bestimmung der Milchsäure vorgeschlagen ist. Nach Benedikt und Zsigmondy werden 0,2—0,5 gr Glycerin in 200—500 ccm Wasser gelöst, 10 gr Kaliumhydroxyd und darauf bei gewöhnlicher Temperatur soviel einer 5°/₀ Permanganatlösung zugesetzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt ist. Sodann erhitzt man zum Kochen, wobei Manganhyperoxyd ausfällt und die Flüssigkeit rot wird, und setzt soviel wässerige schweflige Säure hin-

1) Chem. Zeit. 9. 2. 975 (1885).
2) Monatsh. d. Chem. 18. 138 (1897).

zu, als zur Entfärbung notwendig ist. Nun wird filtriert, ausgewaschen, mit Essigsäure erhitzt und mit essigsaurem Calcium die Oxalsäure gefällt. Letztere wird alsdann entweder durch Titration mit Permanganat in saurer Lösung oder nach dem Glühen alkalimetrisch bestimmt. Den Versuch, nach dieser Methode Milchsäure zu bestimmen, führte ich mit 0,4847 gr Substanz aus. Die Oxydation der Milchsäure soll nach folgender Formel verlaufen:

$$C_3H_6O_3 + 5O = CO_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O.$$

Die Resultate waren folgende:

Angewendet: $C_3H_6O_3$	Gefunden:		
0,4847 gr	I. 0,7137 gr	II. 0,3618 gr	III. 0,2160 gr.

Trotz genauer Befolgung der Vorschrift bekam ich immer unbrauchbare Resultate. Ich habe vergebens nach einer Fehlerquelle gesucht.

e) Bestimmung durch Vakuumdestillation.

Eugen Prior[1]) bestimmt den Säuregehalt in der Gerste und gibt zu dem Zweck zunächst eine Methode zur Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes an, ferner zerlegt er die in der Gerste enthaltenen Säuren in: flüchtige organische, fixe organische Säuren und primäre Phosphate —, und benutzt zu deren Trennung folgendes Verfahren. Zunächst destilliert er die flüchtigen Säuren im Vakuum bei 50° C. ab. In dem Destillierkolben befinden sich neben sonstigen Extraktstoffen die fixen organischen Säuren und primären Phosphaten. Prior trennt dieselben mit Alkohol-Äther, worin die fixen organischen Säuren aufgenommen werden, während in dem Rückstand die primären Phosphate zurückbleiben. Da er auf dem Standpunkt steht, dass die Milchsäure zu den fixen organischen

1) Chem. u. Physiol. d. Malzes u. Bieres. 79.

Säuren gehöre, so war es interessant zu erfahren, in wie weit diese Ansicht der Tatsache inbezug auf dieses Verfahren entsprach. Zu dem Zweck unterwarf ich 20 ccm einer Milchsäurelösung, enthaltend 0,3690 gr Milchsäure, der Destillation im Vakuum bei 50° in derselben Weise wie Prior. Das Destillat titrierte ich mit $^1/_{10}$ N. Kalilauge und verbrauchte zur direkten Titration 10,3 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge.

Zur Verseifung angewendet inklusive der zur direkten Titration verbrauchten: 20,0 ccm $^1/_{10}$ N. KOH
Zur Rücktitration verbraucht: 8,9 ccm $^1/_{10}$ N. SO_4H_2

In Reaktion getreten: 11,1 ccm $^1/_{10}$ N. KOH.

Diese entsprachen 0,09996 gr Milchsäure.

Hierdurch war bewiesen, dass bei der Destillation der Milchsäure im Vakuum bedeutende Mengen übergehen und infolgedessen eine Trennung auf dem vom Verfasser vorgeschlagenen Wege nicht möglich ist.

f) Bestimmung durch mehrfach wiederholte direkte Destillation der wässerigen Lösung.

E. Mach und K. Portele[1]) haben ein Verfahren zur Trennung der Milchsäure und Essigsäure auf Grund der Flüchtigkeit der Essigsäure bei der Destillation vorgeschlagen. Sie studierten zunächst das Verhalten der Milchsäure für sich bei der Destillation. 25 ccm einer wässerigen Milchsäurelösung, welche zur Neutralisation 14,95 ccm $^1/_4$ N. Kalilauge verlangen, wurden der Destillation unterworfen. Nach Abdestillieren der Hälfte des Volumens benötigte das Destillat 0,1 ccm $^1/_4$ N. Kalilauge, nach Abdestillieren von $^4/_5$ des Volumens 0,2 ccm $^1/_4$ N. Kalilauge zur Neutralisation, während zur Neutralisation des Destillationsrückstandes statt 14,95 ccm noch 14,7 ccm $^1/_4$ N. Kalilauge

1) Landwirtsch. Versuchsst. 37. 305.

nötig waren. Meine dahingehenden Versuche führten zu folgenden Resultaten:

Angewendet wurden 10 ccm einer Milchsäurelösung mit 0,3690 gr Gehalt. Diese verdünnte ich mit 15 ccm Wasser und destillierte viermal je $^4/_5$ des Volumens ab, nachdem ich jedesmal vorher das Volumen mit 20 ccm Wasser auf 25 ccm ergänzt hatte. Bei den drei ersten Destillaten trat nach Zusatz je eines Tropfens $^1/_4$ N. Kalilauge Violettfärbung ein, während beim vierten Destillat erst beim zweiten Tropfen Violettfärbung eintrat. Hierauf schritt ich zur Verseifung und verwandte dazu inklusive der bereits verbrauchten Tropfen: 2,00 ccm $^1/_4$ N. KOH

Zur Rücktitration gebraucht: 1,52 ccm $^1/_4$ N. SO_4H_2

In Reaktion getreten: 0,48 ccm $^1/_4$ N. KOH.

Diese entsprechen 0,0108 gr Milchsäure.

Nun unterwarf ich nach dem Verfahren von Mach und Portele ein Gemisch von Essigsäure und Milchsäure der Destillation. Angewendet wurde ein Gemisch von 10 ccm einer Milchsäurelösung enthaltend 0,3690 gr Milchsäure und 20 ccm einer $^1/_{10}$ N. Essigsäure. Ich destillierte auch hiervon viermal je $^4/_5$ des Volumens ab, nach jedesmaligem vorherigen Auffüllen mit Wasser.

Destillat	N. I.	Verbrauch an	$^1/_{10}$ N. KOH	12,65 ccm.
„	N. II.	„	„	4,65 ccm.
„	N. III.	„	„	2,2 ccm.
„	N. IV.	„	„	0,9 ccm.

Zur Verseifung verwandte ich inklusive der zur direkten Titration verbrauchten: 30,00 ccm $^1/_{10}$ N. KOH

Zur Rücktitration verbraucht: 9,25 ccm $^1/_{10}$ N. SO_4H_2

Also in Reaktion getreten: 20,75 ccm $^1/_{10}$ N. KOH.

Ziehe ich hiervon die der angewendeten Menge Essigsäure entsprechenden 20 ccm $^1/_{10}$ N. KOH ab, so bleiben für die mit übergegangene Milchsäure noch 0,75 ccm über, entsprechend einer Milchsäuremenge von 0,00675 gr. Die mit übergegangene Menge Milch-

säure ist immerhin so gering, dass diese Methode wohl zur quantitativen Trennung von Milchsäure und Essigsäure benutzt werden könnte, solange eine bessere nicht zur Verfügung steht.

g) Bestimmung der Milchsäure als Kohlenoxyd.

J. Pelouze[1]) schreibt: „Vermischt man Milchsäure oder milchsaures Salz mit seinem 5—6 fachen Gewicht Schwefelsäure und setzt das Gemenge einer gelinden Wärme aus, so stellt sich alsbald ein lebhaftes Aufbrausen ein, indem sich eine reichliche Menge Kohlenoxyd entwickelt. Die Mischung färbt sich dunkelbraun und liefert, wenn man sie nach beendigter Gasentwicklung mit Wasser behandelt, einen schwarzen Körper, welcher dem äusseren Ansehen nach der Ulminsäure gleicht." Verfasser hat aus 6 gr milchsaurem Eisenoxydul = 3,775 gr Milchsäurehydrat annähernd ein Liter Kohlenoxyd erhalten. Diese Menge ist etwa ein Drittel der angewendeten Säure, die schwarze Masse, welche er erwähnt, beträgt ungefähr ein anderes Drittel, das fehlende Drittel kann seiner Ansicht nach nur Wasser sein. Ameisensäure, welche er als Nebenprodukt bei der Reaktion vermutete, konnte er nicht nachweisen.

Diese von J. Pelouze gemachten Erfahrungen versuchte ich nun für eine quantitative Bestimmung der Milchsäure nutzbar zu machen. Zu dem Zweck wurde 1 gr Baryumlaktat mit 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und im Wasserbade erhitzt. Nachdem die Kohlenoxydentwicklung nachgelassen hatte, verdünnte ich mit Wasser, versetzte, um den grössten Teil der Schwefelsäure abzustumpfen, mit Kaliumhydroxyd und behandelte das noch sauer reagierende Gemisch mit Wasserdampf. Meine Erwartung, ein von Säure freies

1) A. 53. 221

Destillat zu erhalten, um alsdann auf diese Methode eine Trennung von Milchsäure und Essigsäure zu begründen, fand ich nicht bestätigt, vielmehr zeigte das Destillat immer mehr oder weniger grosse Mengen schwefliger Säure, welche einen Verbrauch von mehreren ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge beanspruchten, so dass in dieser Form die Methode sich als unbrauchbar erwies.

Jedoch kam ich zum Ziele, als ich das durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Milchsäure entstehende Kohlenoxyd bestimmte und aus dessen Menge die Milchsäure zu berechnen versuchte. Ich verfuhr dabei folgendermassen:

10 ccm einer Milchsäurelösung von bekanntem Gehalt wurden mit einem geringen Überschuss Barytlösung versetzt, zwecks Verseifung auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erhitzt und hierauf in einem Fraktionskölbchen bei mässiger Wärme im Vakuum verdampft. Nachdem der Inhalt des Kölbchens vollständig trocken[1]) war, befestigte ich das völlig erkaltete Kölbchen luftdicht an einem Nitrometer, welches mit Wasser gefüllt war. Der Hals des Fraktionskölbchens wurde mit einem Tropftrichter versehen, mit dessen Hilfe ich zu dem Rückstand einige ccm konzentrierter Schwefelsäure fliessen liess. Nun wurde die Verbindung zwischen Kölbchen und Nitrometer hergestellt. Durch vorsichtiges Erhitzen mit einer kleinen Bunsenflamme leitete ich die Reaktion ein. Das sich entwickelnde Kohlenoxyd drängte eine entsprechende Menge Luft in das Nitrometer. Die Reaktion verläuft schnell und glatt, das Ende derselben ist deutlich zu erkennen, indem sich das Reaktionsgemisch vollständig

1) Bringt man die konzentrierte Schwefelsäure zu dem noch feuchten Rückstand, so erwärmt sich die Mischung spontan und die Kohlenoxydentwicklung beginnt, ehe man die Verbindung mit dem Gasmessapparat herstellen kann.

beruhigt. Um es von schwefliger Säure und Kohlensäure zu befreien, wurde das Gas mit 30 %iger Natronlauge gewaschen, und nach einstündigem Stehen das Volumen des entstandenen Kohlenoxyds bestimmt. Unter Berücksichtigung der Temperatur und des Luftdrucks wurde die Berechnung ausgeführt. Die Reaktion verläuft in dem Sinne, dass ein Molekül Kohlenoxyd einem Molekül Milchsäure entspricht, so dass man dieselbe durch die Gleichung ausdrücken kann:

$$\underset{90,06}{C_3H_6O_3} = C_2H_4O + H_2O + \underset{28}{CO}$$

Da 1 ccm Kohlenoxyd im Normalzustand 0,001250 gr wiegt, findet man das Gewicht der vorhandenen Milchsäure aus den auf 0° und 760 mm reduzierten ccm Kohlenoxyd durch Multiplikation derselben mit 0,004022. Nach dem soeben beschriebenen Verfahren arbeitend erhielt ich folgende Resultate:

a) In Arbeit genommen 10 ccm einer Milchsäurelösung mit 0,122625 gr Milchsäuregehalt.

Dieselben lieferten 30,62 ccm „CO“ auf 0° und 760 mm Druck berechnet, entsprechend einem Gehalt an Milchsäure von 0,1230 gr.

b) 10 ccm derselben Milchsäurelösung lieferten 30,19 ccm „CO“ auf 0° und 760 mm Druck berechnet, entsprechend einem Gehalt an Milchsäure von 0,1214 gr.

c) 10 ccm derselben Milchsäurelösung lieferten 30,35 ccm „CO“ auf 0° und 760 mm Druck berechnet, entsprechend einem Gehalt an Milchsäure von 0,12206 gr.

Angewendet $C_3H_6O_3$	Gefunden		
0,122625 gr	I. 0,1230 gr	II. 0,1214 gr	III. 0,12206 gr.

Diese Methode benutzte ich nun, um die in den flüchtigen Säuren des Weines neben Essigsäure befindliche Milchsäure quantitativ zu bestimmen.

I. 5 ccm der Baryumsalzlösung aus dem Destillate der flüchtigen Säuren der bereits früher er-

wähnten 10 Liter Rheinwein, entsprechend 50 ccm Wein, wurden auf dem Wasserbade eingedampft und mit konzentrierter Schwefelsäure in angegebener Weise behandelt. Sie lieferten 8,6 ccm „CO" auf 0° und 760 mm berechnet. Dies entspricht einem Milchsäuregehalt von 0,0345 gr.

II. 50 ccm desselben, aber zu späterer Zeit von demselben Lieferanten gekauften Rheinweins wurden behufs Erzielung des Destillates der flüchtigen Säuren mit Wasserdampf behandelt. 200 ccm des so erhaltenen Destillates verbrauchten zur direkten Titration 14,5 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge und nach der Verseifung noch 3,5 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge. Zusammen also 18 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge. Das so neutralisierte Destillat wurde zur Trockne verdampft und mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Es lieferte 10,12 ccm „CO" auf 0° und 760 mm berechnet. Dies entspricht einem Milchsäuregehalt von 0,0407 gr.

III. a) Aus 50 ccm eines Moselweines aus dem Wintericher Pfarrgut, die Flasche zu 75 Pfg., wurden mit Wasserdampf die flüchtigen Säuren abdestilliert. 200 ccm des so erhaltenen Destillates verbrauchten zur direkten Titration 8,8 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge und nach der Verseifung noch 4,8 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge. Zusammen also 13,6 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge. Das so neutralisierte Destillat wurde zur Trockne verdampft und zur Kohlenoxydbestimmung benutzt. Es lieferte 9,93 ccm „CO" auf 0° und 760 mm berechnet. Dies entspricht einem Milchsäuregehalt von 0,0399 gr.

b) Ein zweiter Versuch mit demselben Moselwein ausgeführt. Zur direkten Titration des Destillates wurden verbraucht 8,4 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge. Nach der Verseifung noch 4,7 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge. Zusammen also 13,1 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge.

Die Milchsäurebestimmung ergab folgende Werte:

9,57 ccm „CO“ berechnet auf 0° und 760 mm, entsprechend einem Gehalt von 0,0384 gr Milchsäure.

Die Analyse dieses Weines ergab folgende Werte für 100 ccm Wein:

Spez. Gewicht:	0,995	
Alkohol:	8,07	gr
Extrakt:	1,910	gr
Mineralbestandteile:	0,1690	gr
Gesamtsäure:	0,7800	gr
Flüchtige Säuren:	0,12	gr
Nichtflüchtige Säuren:	0,6300	gr
Gesamtschweflige Säure:	0,005312	gr
Freie schweflige Säure:	0,000384	gr
Glycerin:	0,502	gr
Zucker:	0,0938	gr
Polarisation:	optisch inaktiv.	

IV. 50 ccm eines ebenfalls aus dem Wintericher Pfarrgut stammenden Moselweines, die Flasche zu 1,60 Mk., wurde in der üblichen Weise der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. 200 ccm des so erhaltenen Destillates verbrauchten zur direkten Titration 9 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge und nach der Verseifung noch 4,5 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge. Zusammen also 13,5 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge. Das so neutralisierte Destillat wurde zur Trockne verdampft und mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt. Es lieferte 12,1 ccm „CO“, auf 0° und 760 mm berechnet, entsprechend einem Gehalt an 0,0486 gr Milchsäure.

Die Analyse des Weines ergab folgende Resultate für 100 ccm Wein:

Spez. Gewicht:	0,9966	
Alkohol:	7,33	gr
Extrakt:	1,972	gr
Mineralbestandteile:	0,1500	gr
Gesamtsäure:	0,8175	gr
Flüchtige Säuren:	0,1080	gr

Nichtflüchtige Säuren:	0,6825 gr
Gesamtschweflige Säure:	0,005376 gr
Freie schweflige Säure:	0,000256 gr
Glycerin:	0,4949 gr
Zucker:	0,1444 gr
Polarisation:	optisch inaktiv.

Mit Hülfe der von mir ausgearbeiteten Methode der Bestimmung von Milchsäure neben Essigsäure sind also in den von mir untersuchten Weinen:

1. 0,0345 gr
2. 0,0407 gr
3. 0,0399 gr
4. 0,0486 gr

Milchsäure in den flüchtigen Säuren aus 50 ccm Wein ermittelt worden.

Man sieht, dass es sich hier um relativ beträchtliche Mengen Milchsäure handelt. Während man nach dem bisherigen Stande unserer Kenntnis berechtigt schien, zu sagen: die flüchtigen Säuren des Weines bestehen wesentlich aus Essigsäure, müssen wir jetzt hinzufügen: Einen integrierenden Bestandteil der flüchtigen Säuren des Weines macht die Milchsäure aus.

V. Bestimmung der Gesamtmilchsäure im Wein.

Zur Bestimmung der Gesamtmilchsäure im Wein sind bisher folgende Methoden benutzt worden.

Nach dem Verfahren von F. Mach und K. Portele[1]) werden 500 ccm Wein neutralisiert und unter Zusatz von Bimsteinpulver auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird in einem Mörser verrieben, dann in eine Soxhletsche Schüttelflasche gebracht und nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure dreimal mit 200 ccm Äther ausgeschüttelt. Die

---

1) Landwirtschaftl. Versuchsstat. 37. 305.

Ätherauszüge werden in einem Erlenmeyerschen Kolben vereinigt und darin auf dem Wasserbade vorsichtig abgedunstet. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, ein gleiches Volumen Alkohol zugefügt und dann auf dem Wasserbade mit frisch gefälltem Bleikarbonat längere Zeit digeriert, um auf diese Weise die Milchsäure von der Weinsäure, Äpfelsäure und Bernsteinsäure zu trennen. Hierbei geht die Milchsäure allerdings in wasser- und alkohollösliches Bleisalz über, etwa vorhandenes Anhydrid bleibt aber als solches unzersetzt erhalten. Hierauf wird filtriert und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zur Ausfällung des Bleis behandelt, in dem Filtrat hiervon finden sich nach Ansicht der Verfasser Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure und wenig Äpfelsäure. Essigsäure und Buttersäure werden nun abdestilliert mit Wasserdampf, was kaum verlustlos erfolgen dürfte. Die Trennung der Äpfelsäure und Milchsäure geschieht auf Grund des Verhaltens ihrer Natriumsalze gegenüber absolutem Alkohol. Schliesslich wird die Milchsäure auf titrimetrischem Wege bestimmt. Die Resultate sollen sehr befriedigend sein. So wurden zu 500 ccm Wein 0,9312 gr = 1,8624 gr ‰ Milchsäure zugesetzt. Gefunden wurden 1,889 gr ‰ und 1,740 gr ‰. Es ist aber nicht angegeben, ob die zugesetzte Milchsäure anhydridfrei war und ob der verwendete Wein vorher auf die Abwesenheit von Milchsäure geprüft wurde. Ich habe nach diesem Verfahren, wegen seiner bereits kritisierten Mängel, keine Bestimmung ausgeführt.

Möslinger[1]) gibt folgendes Verfahren zur Milchsäure-Bestimmung im Wein an. Aus 50 ccm Wein wird mit Wasserdämpfen die flüchtige Säure abgeblasen und die zurückbleibende Flüssigkeit in einer Porzellan-

---

1) Zeitschr. f. Nahrungsm. 1120 (1901).

schale mit Barytwasser bis zur neutralen Reaktion abgesättigt. Nach Hinzufügen von einigen ccm Chlorbaryumlösung wird auf etwa 25 ccm eingedampft und mit Barytwasser aufs neue neutralisiert, hierauf wird mit Alkohol aufgenommen, auf ein bekanntes Volumen aufgefüllt, filtriert, ein aliquoter Teil des Filtrates in einer Platinschale verdampft, alsdann vorsichtig verkohlt und mit $^1/_2$ N. Salzsäure die Alkalität bestimmt. Möslinger gibt an, dass nach diesem Verfahren bei Wein 5—10 % weniger Milchsäure gefunden wurden, als vorhanden seien. Nach meinen bisherigen Ausführungen kann dies nicht Wunder nehmen, denn beim Abblasen der flüchtigen Säuren mit den Wasserdämpfen treten diese Verluste an Milchsäure ein. Da auch diese Methode richtige Werte nicht geben kann, habe ich sie ebenfalls nicht weiter berücksichtigt. — Nach dem Verfahren von R. Kunz[1]) wird eine bestimmte Menge Wein in einer Porzellanschale nach vorheriger Neutralisation mit Baryt auf dem Wasserbade auf $^2/_3$ des ursprünglichen Volumens eingedampft. Die Flüssigkeit wird in einen Messkolben gebracht, aufgefüllt, filtriert und ein bestimmtes Volumen zur dünnen Sirupkonsistenz eingedampft. Nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure wird der Rückstand in den Schacherlschen Extraktionsapparat gebracht und mit Äther extrahiert. Nach 18stündiger Extraktion wird der Äther verdampft, mit Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit zwecks Übertreiben der flüchtigen Säuren mit Wasserdampf destilliert. Hierauf wird der Destillationsrückstand mit überschüssigem Baryt eingedampft, der Überschuss an Baryt mit Kohlensäure entfernt, die eingeengte Flüssigkeit in einen Messkolben gebracht, mit 95 Vol. % Alkohol geschüttelt und ein bestimmtes Volumen hiervon auf dem Wasser-

---

1) Zeitschr. f. Nahrungsm. 673 (1901).

bade zwecks Entfernung des Alkohols verdampft. Der Rückstand wird in ein Becherglas gebracht, mit Salzsäure schwach angesäuert und in der Hitze mit schwefelsaurem Natrium gefällt. Aus der Menge des gewonnenen Baryumsulfats kann die Milchsäure berechnet werden. Kunz erblickt den Hauptfehler bei seinem Verfahren in der Unmöglichkeit der vollständigen Extraktion der Milchsäure aus wässeriger Lösung. Partheil[1]) empfiehlt für diese Extraktion den von ihm für die Bestimmung der Borsäure konstruierten Perforator, wobei er im Verein mit Gronover durch Beispiele beweist, dass die Differenzen zwischen angewendeter und gefundener Menge kaum nennenswerte sind. Diesbezügliche auch von mir angestellten Versuche ergaben die Richtigkeit vorstehender Behauptung. Jedoch liegt meines Erachtens nach die Ungenauigkeit des R. Kunzschen Verfahrens nicht allein, wie Verfasser sagt, in der Unmöglichkeit einer vollständigen Extraktion, sondern auch in der Flüchtigkeit der Milchsäure, welche er in seinem Verfahren nicht in gebührender Weise beachtet.

Wie also leicht ersichtlich, sind die hier angeführten bisher bekannten quantitativen Bestimmungen der Gesamtmilchsäure im Wein mit mehr oder weniger grossen Fehlerquellen behaftet. Diese Fehlerquellen lassen sich aber leicht vermeiden. Im Folgenden gestatte ich mir, eine Methode zu beschreiben, welche es ermöglicht, mit sehr gutem Ergebnis die Milchsäure im Wein zu bestimmen. Um eine solche Bestimmungsmethode ausarbeiten zu können, musste mit einer Flüssigkeit gearbeitet werden, welche einen genau bekannten Gehalt an Milchsäure besass, dabei aber auch in ihrer Zusammensetzung etwa der eines Weines entsprach. Ich habe mir daher für diesen Zweck eine Lösung hergestellt aus:

1) Zeitschr. f. Nahrungsm. 1172 (1901).

Dextrin:	5,0 gr
Weinsäure:	6,1985 gr
Äpfelsäure:	1,9572 gr
Alkohol:	80,0 gr
Glycerin:	5,0 gr
Milchsäure:	3,5268 gr
Essigsäure:	1,2 gr
Gerbsäure:	1,0 gr
destill. Wasser:	ad 1000,0 gr

50 ccm dieser Lösung, enthaltend 0,1763 gr Milchsäure, wurden in einer Porzellanschale mit Barytwasser in geringem Überschuss versetzt und auf dem Wasserbade zwecks Verseifung des vorhandenen Milchsäureanhydrids eine halbe Stunde erhitzt, darauf mit einigen ccm Chlorbaryumlösung versetzt, wieder mit Barytwasser neutralisiert und auf dem Wasserbade bis auf etwa 20 ccm eingedampft. Diesen Rückstand brachte ich vorsichtig in einen graduierten Standcylinder, spülte die Schale mit heissem Wasser nach, bis das Volumen der Flüssigkeit 50 ccm betrug, und fügte darauf 150 ccm 96 Vol. % Alkohol hinzu. Ich schüttelte nochmals kräftig um und filtrierte sofort[1]) in eine Porzellanschale. Der Filterrückstand wurde mit einem Gemisch von 1 Vol. Wasser und 3 Vol. 96 Vol. % Alkohol gründlich ausgewaschen. Die vereinigten alkoholischen Filtrate wurden auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen eingedampft. Das Filtrat wurde in einen Kolben gebracht, mit einigen Tropfen Phosphorsäure angesäuert und zwecks Übertreibung der Milchsäure die Flüssigkeit in der auf Seite 18 beschriebenen Weise mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Nachdem die Flüssigkeit bis auf ein ganz

1) Lässt man die Flüssigkeit etwa eine Stunde stehen, so tritt Gelatinieren ein, welches das Filtrieren und Auswaschen sehr erschwert.

geringes Volumen überdestilliert war, wurde das Destillat wieder mit einem Überschuss an Barytwasser versetzt, eingedampft bis auf ein kleines Volumen, filtriert, Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure zwecks Überführung in Kohlenoxyd, wie bereits beschrieben, behandelt. Die Ergebnisse nach dieser Ausführung waren folgende:

Versuch I.

Angewendet 50 ccm der Lösung enthaltend 0,1763 gr Milchsäure.

Diese lieferten 44,1 ccm „CO" auf 0° und 760 mm berechnet, entsprechend einem Gehalt an Milchsäure von 0,1773 gr.

Versuch II.

Angewendet 50 ccm der Lösung enthaltend 0,1763 gr Milchsäure.

Diese lieferten 43,2 ccm „CO" auf 0° und 760 mm berechnet, entsprechend einem Gehalt an Milchsäure von 0,1737 gr.

Versuch III.

Angewendet 50 ccm der Lösung enthaltend 0,1763 gr Milchsäure.

Diese lieferten 44 ccm „CO" auf 0° und 760 mm berechnet, entsprechend einem Gehalt an Milchsäure von 0,1769 gr.

Die gefundenen Mengen Milchsäure stehen also zu den angewendeten Mengen in folgendem Verhältnis:

Angewendet: $C_3H_6O_3$	Gefunden:		
0,1763 gr	I. 0,1773 gr	II. 0,1737 gr	III. 0,1769 gr.

Die Versuche lehren, dass die von mir ausgearbeitete Methode der Bestimmung der Gesamtmilchsäure sehr exakte Werte liefert. Ich habe daher nicht Anstand genommen, nach derselben die früher benutzten Weine zu untersuchen. Zur weiteren Kon-

trolle meiner Methode habe ich ferner einen Wein, dessen Milchsäuregehalt bereits festgestellt war, mit einer bekannten Menge Milchsäure versetzt und abermals analysiert. Auch hier war das Ergebnis ein durchaus befriedigendes.

Versuch IV.

Angewendet wurden 50 ccm eines Rheinweines.

Ich erhielt 37,33 ccm „CO" auf 0° und 760 mm berechnet, entsprechend einem Gehalt an Milchsäure von 0,1501 gr.

Versuch V.

50 ccm desselben Weines wie bei Versuch IV, lieferten 37,8 ccm „CO" auf 0° und 760 mm berechnet, entsprechend einem Gehalt an Milchsäure von 0,1520 gr.

Versuch VI.

Zu 50 ccm des bei Versuch IV und V angewendeten Rheinweines, enthaltend 0,1510 gr Milchsäure im Mittel, wurden 10 ccm einer Lösung enthaltend 0,2351 gr Milchsäure zugesetzt. Der Gehalt der zugesetzten Milchsäurelösung war durch Titration bei nachfolgender Verseifung festgestellt.

Ich erhielt 97,2 ccm „CO" auf 0° und 760 mm berechnet, entsprechend einem Gehalt an Milchsäure von 0,39093 gr.

Versuch VII.

Unter denselben Bedingungen wie bei Versuch VI erhielt ich 95,32 ccm „CO" auf 0° und 760 mm berechnet, entsprechend einem Gehalt an Milchsäure von 0,3833 gr.

Also angewendet:	Gefunden:
$C_3H_6O_3$	
0,3861 gr (bei Versuch VI und VII);	VI. 0,39093 gr
	VII. 0,3833 gr.

Versuch VIII.

Angewendet 50 ccm eines Moselweines.

Ich erhielt 43,14 ccm „CO“ auf 0° und 760 mm berechnet, entsprechend einem Gehalt an Milchsäure von 0,1735 gr.

Versuch IX.

Angewendet 50 ccm eines anderen Moselweines.

Ich erhielt 35,64 ccm „CO“ auf 0° und 760 mm berechnet, entsprechend einem Gehalt an Milchsäure von 0,1433 gr.

Zusammenstellung der Resultate.

Die Untersuchung hat im wesentlichen folgendes ergeben:

I.

Die Nachprüfung der in der Milchsäure-Literatur vorhandenen Angaben über die Flüchtigkeit dieser Säure beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösungen auf dem Wasserbad und bei Zimmertemperatur im Vakuum, ergab die Richtigkeit der älteren, vielfach in Vergessenheit geratenen Beobachtungen.

II.

Die Flüchtigkeit der Milchsäure beim Verdunsten ihrer Lösungen legte den Gedanken nahe, diese Säure durch Destillation im Wasserdampfstrom abzudestillieren und im Destillat titrimetrisch — unter Anwendung der Verseifungsmethode — zu bestimmen. Indessen ist die Milchsäure mit Wasserdämpfen nur in so geringem Masse flüchtig, dass sich eine quantitative Bestimmungsmethode darauf nicht gründen liess.

III.

Mit überhitzten Wasserdämpfen lässt sich die Milchsäure, wenn sie in konzentrierteren Lösungen vorliegt, leicht vollständig überdestillieren.

IV.

Die Destillation der Milchsäure mit überhitztem Wasserdampf gestattet die quantitative Trennung dieser Säure von nicht flüchtigen Säuren und anderen Stoffen.

V.

Mit konzentrierter Schwefelsäure liefert 1 Molekül Milchsäure 1 Molekül Kohlenoxyd, so dass es möglich ist, Milchsäure mit Hilfe dieser Reaktion quantitativ zu bestimmen.

VI.

Die Bestimmung der Milchsäure als Kohlenoxyd verläuft auch quantitativ bei Gegenwart von Essigsäure und gestattet somit, diese beiden Säuren nebeneinander zu bestimmen.

VII.

Nachdem durch neuere Untersuchungen die Milchsäure als ein normaler Bestandteil des Weins nachgewiesen war, war nach meinen bisherigen Ergebnissen zu erwarten, dass dieselbe in dem Wasserdampfdestillat, den sog. „flüchtigen Säuren" des Weines, enthalten sein müsse. In der Tat konnte ich nachweisen, dass die Milchsäure ein integrierender Bestandteil der flüchtigen Säuren des Weines ist.

VIII.

Die Bestimmung der Milchsäure und Essigsäure in den flüchtigen Säuren des Weines kann man ausführen, indem man zunächst die beiden Säuren unter Verseifung titriert und dann die Milchsäure als Kohlenoxyd bestimmt. Die Essigsäure findet man dann aus der Differenz.

IX.

Die bisher veröffentlichten Methoden zur Bestimmung der Gesamtmilchsäure im Wein berücksichtigen die Flüchtigkeit der Milchsäure mit den Wasserdämpfen nicht. Sie geben deshalb sämtlich ungenaue Resultate.

X.

Eine exakte Methode zur Bestimmung der Gesamtmilchsäure im Wein lässt sich darauf gründen,

dass die normalen Baryumsalze der Weinsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure in 80 $^{0}/_{0}$igem Alkohol kaum löslich sind, dass aus dem entgeisteten Filtrat von dieser Baryumfällung Milchsäure und Essigsäure mit überhitztem Wasserdampf abdestilliert werden können und dass die Bestimmung dieser beiden Säuren mit Hilfe der Kohlenoxydreaktion keine Schwierigkeit bietet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. R. Anschütz, Direktor des chemischen Institutes der Universität Bonn, für das mir erwiesene Wohlwollen herzlichst zu danken.

Vor allem fühle ich mich gedrungen, Herrn Professor Dr. A. Partheil, Direktor des pharmazeutischen Apparates der Universität Bonn, auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit unternommen wurde, für seine lebhafte Anteilnahme und Unterstützung meinen innigsten Dank abzustatten.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich Wilhelm Hübner am 27. März 1874 zu Moers im Kreise Moers.

Bis zum 10. Lebensjahr besuchte ich in meinem Geburtsort die Elementarschule und hierauf ebendaselbst das Gymnasium bis Untertertia. Siedelte hierauf nach Elberfeld über, wo ich das Realgymnasium mit dem Zeugnis der Reife für Obersekunda im Herbst 1891 verliess. Alsdann wandte ich mich der pharmazeutischen Laufbahn zu und absolvierte meine Lehrzeit in Leipzig, die dreijährige Konditionszeit in Neuwied, Crefeld, Wesel, Moers und Arnsberg. Herbst 1897 bezog ich die Universität Bonn, woselbst ich im Mai 1899 die pharmazeutische Staatsprüfung ablegte. Von Oktober 1899—1900 genügte ich meiner Dienstpflicht als einjährig-freiwilliger Apotheker in Paderborn und kehrte Herbst 1900 wieder an die Bonner Hochschule zurück. Im Wintersemester 1900—1901 bestand ich mein chemisches Verbandsexamen, wurde mit Beginn des Sommersemesters 1901 bei Herrn Prof. Dr. Rimbach und hierauf mit Beginn des Wintersemesters 1901 bei Herrn Prof. Dr. A. Partheil, Direktors des pharmazeutischen Apparates der Universität Bonn, Privatassistent. Seit 1. April dieses Jahres bekleide ich die Stelle eines Unterrichtsassistenten für analytische Chemie am chemischen Institut der Universität Bonn.

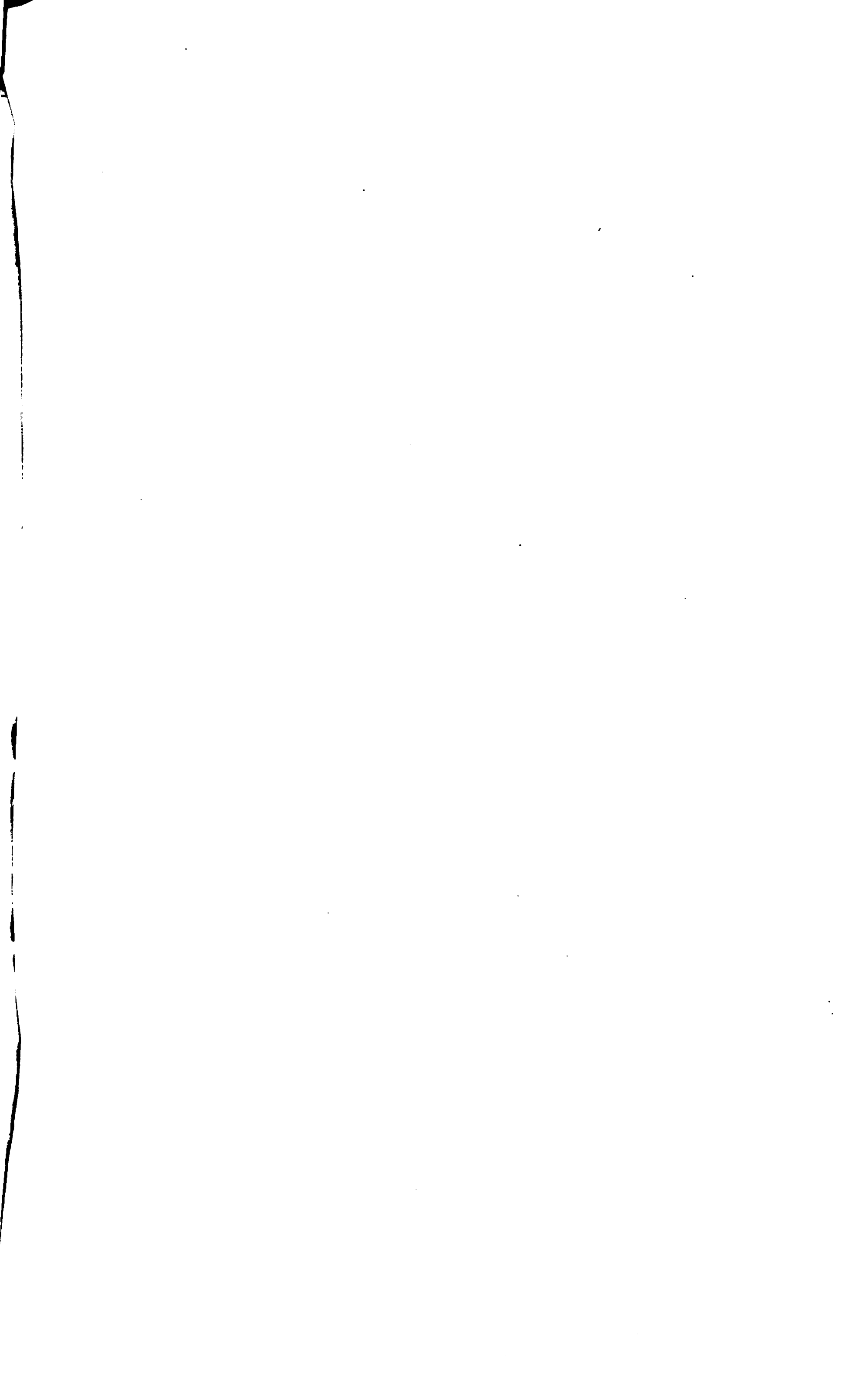
Meine Lehrer während meiner achtsemestrigen Studienzeit waren die Herren Professoren:

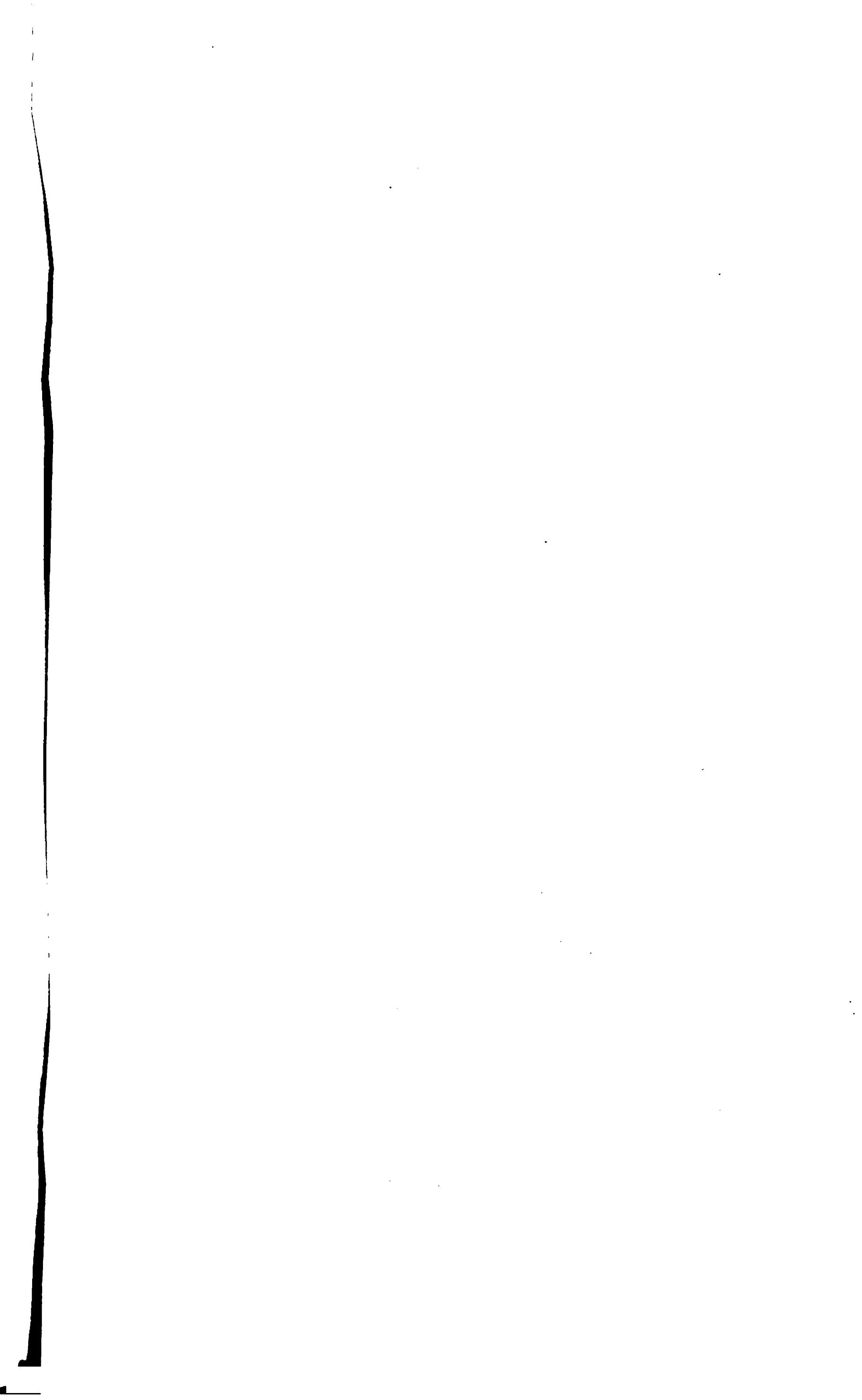
Anschütz, Baeumker, von Bezold, Clemen, Curtius, Gothein, Kayser, Laspeyres, Loeb, Noll, Partheil, Rimbach, Strasburger, Schimper und Schroeter.

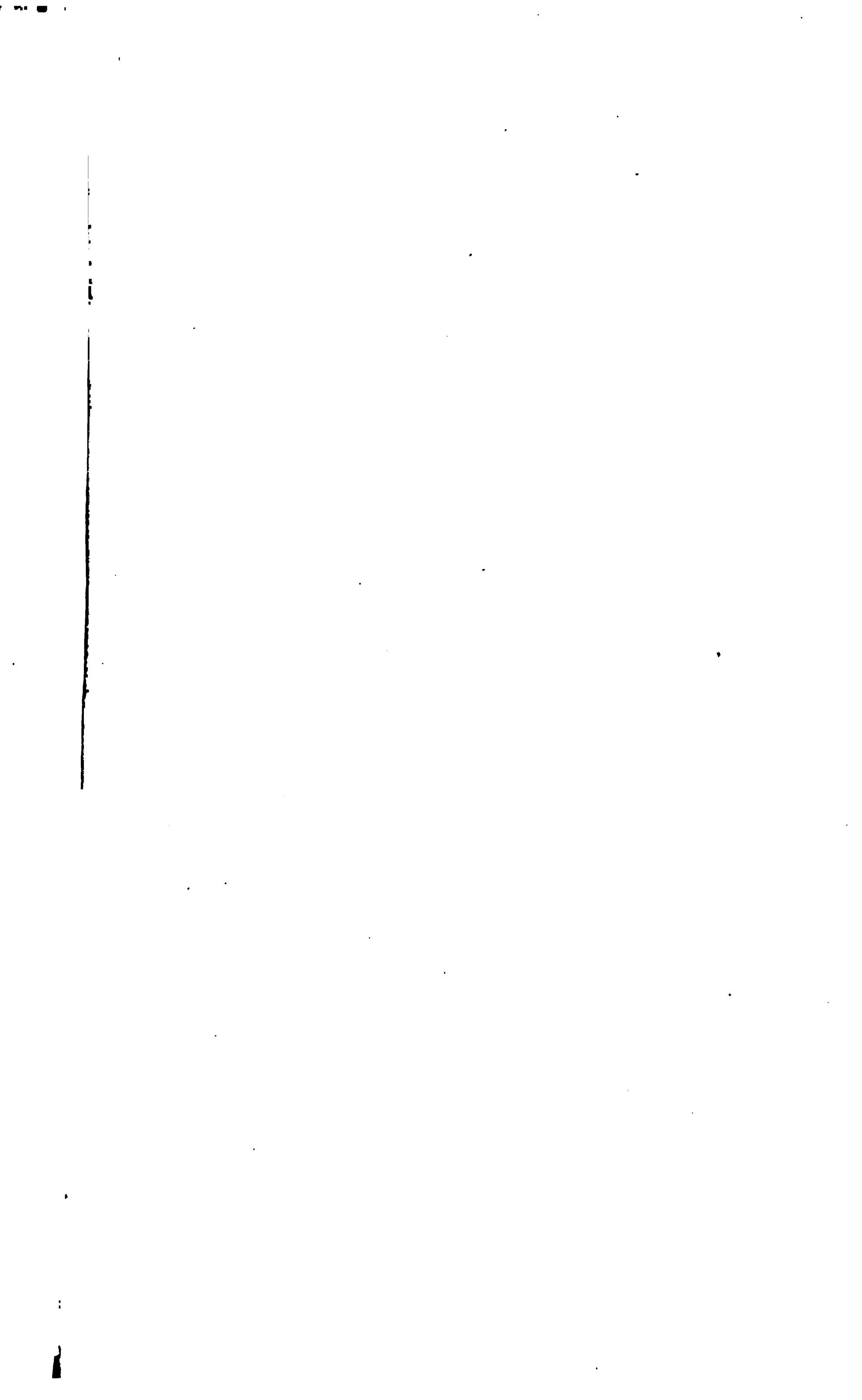


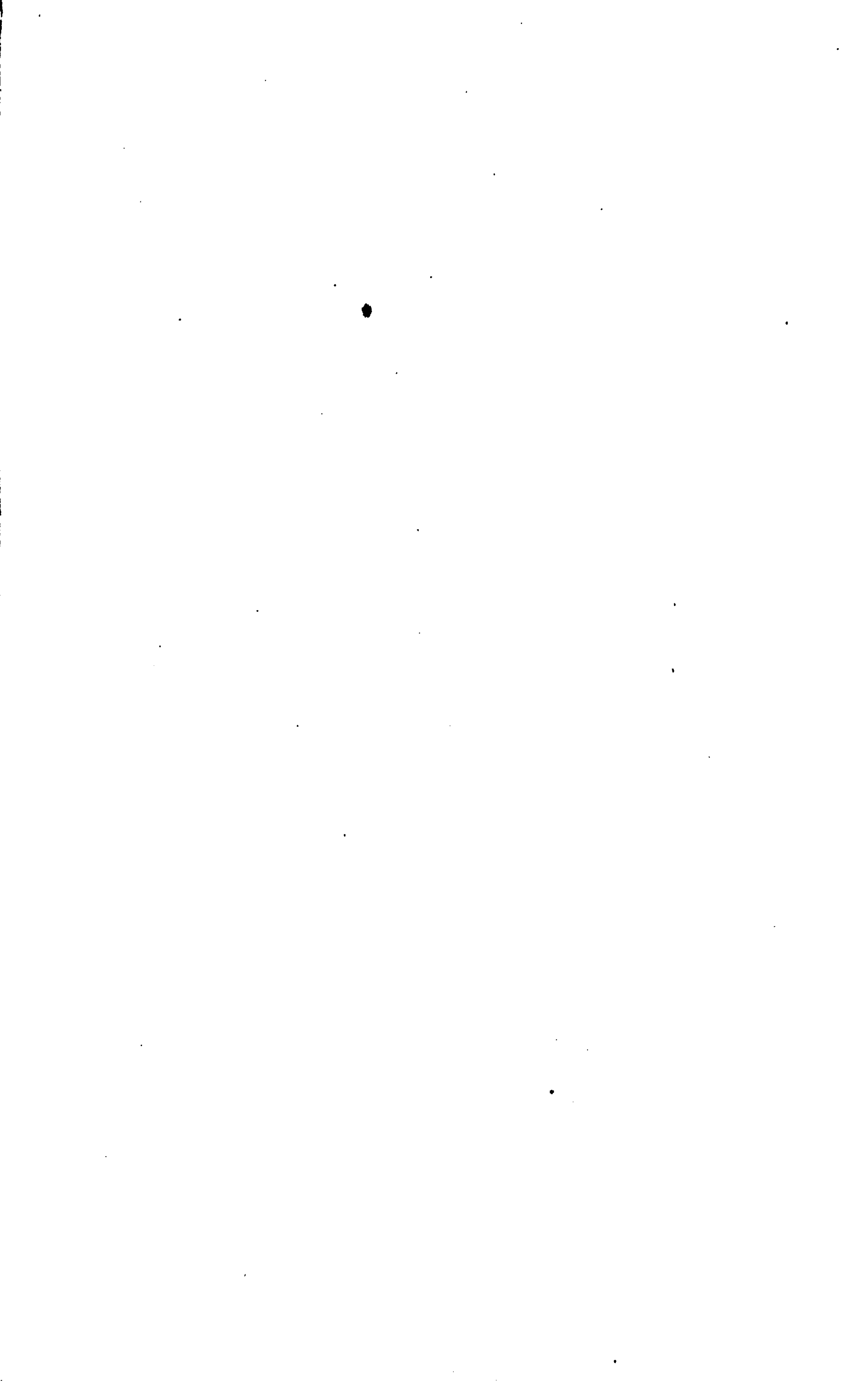
Thesen.

1. Die Milchsäure ist ein normaler Bestandteil des Weines.
2. Centrosomen gehen den Zellen höherer Pflanzen ab.
3. Die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs für die Düngung bietet die Aussicht, die deutsche Landwirtschaft unabhängig zu machen von der südamerikanischen Chilisalpeter-Produktion.
4. Bei der nassen Autoxydation ist die intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd anzunehmen.










QD305
A2H8
155563

